This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 103 APRIL 1943 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD

UNIVERSITÄT LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**

Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

INHALT

Aus der chemischen Abteilung der Reichsforschungsanstalt für Kleintierzucht, Celle (Institutsvorstand: Prof. Dr. A. Koch).

Scheele, W., Margret Alfeis und Lieselotte Lahaye, Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser, I. Mitteilung (mit 6 Abb.) 1

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Umstätter, H. (z. Z. Leipzig), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, VII. Viskosität und chemische Konstitution makromolekularer Systeme (mit 11 Abb.) 7

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität Bukarest, Rumänien.

Spacu, G. und E. Popper (Bukarest, Rumänien), Refraktometrische Untersuchungen an drei Systemen aus Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat (mit 9 Abb.) 19

Aus der kolloidchemischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Gent, Belgien.

Verstraete, E. O. K. (Gent, Belgien), Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, II. Beitrag zur Kenntnis des Ionenaustausches an lyophoben kolloiden Systemen (mit 3 Abbildungen) 25

Aus dem Chemischen Laboratorium des C. J. Lundbergs Laderfabriks A.-B., Valdemarsvik, Schweden.

Gustavson, K. H. (Valdemarsvik, Schweden), Die Natur der Formaldehyd-Verbindungen der Eiweißkörper (mit 1 Abb.) . . . 43

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Ver. Dachpappenfabriken A.G., Schkeuditz.

Walther, H. (Schkeuditz), Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, I. (mit 11 Abb.) 54

Aus dem Chemischen Laboratorium des Technischen Instituts für Geometer in Parma, Italien.

Bruni, G. (Parma, Italien), Die Kohäsion des festen Benzols am Schmelzpunkt 60

Aus dem Chemischen Laboratorium des Technischen Instituts für Geometer in Parma, Italien.

Bruni, G. (Parma, Italien), Das aus der Kohäsion abgeleitete Molekulargewicht des festen Benzols 61

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Meyer, Karl A. G. (Hamburg), Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942, II. 65

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 72
III. Kolloidforschung 72
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 73
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 74
VI. Biochemie und Medizin. 75
VII. Technische Kolloidforschung 78

Bücherbesprechungen:

Liesegang, R. E., Kolloide in der Technik. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage 81
Peterlin, A., und H. A. Stuart, Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung 81
v. Angerer, E., Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis 82
Weygand, C., Deutsche Chemie als Lehre vom Stoff 82
Malfitano, G., und M. Catoire, Introduction à la chimie micellaire. Les composes micellaires organiques et biologiques 82
v. Bertalanffy, L., Theoretische Biologie, Bd. 2: Stoffwechsel, Wachstum 82
Hinsberg, K., Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie 83
Kwasnik, W., Chemische Pionierarbeit. Die neuen Werkstoffe 83

Patent-Teil

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik.

Kainer, F. [Krczil] (Aussig a. d. Elbe). Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe (mit 6 Abb.) 84

Berichtigung 88

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kainer, Franz, Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.
Berger, A., Über kolloides Nickelhydroxyd.
Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, II., III. und IV.
Hermans, J. J., Über die Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen.
Riedel, G., Ein elektrischer Kernfäller zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate.
Harms, H., Ein Verfahren zur Bestimmung von absoluten „Besetzungszahlen" adsorbierter Moleküle aus Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen.
Hofmann, U., Über die Formel der Graphitsäure.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIII.
Balarew, D., und M. Nikolow, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIV. Die Frage über die Reaktionen im festen Zustande.
Brenschede, W. Zur Deformationsmechanik kautschukartiger Körper. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität.
Hedvall, J. A., und A. Lundberg, Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben.
Andreasen, A. H. M., K. Skeel-Christensen und B. Kjaer, Einige Untersuchungen über die Herstellung von monodispersen Stoffen.
Wöhlisch, E., H. Weitnauer, W. Grüning und Rosemarie Rohrbach, Thermodynamische Analyse der Dehnung des elastischen Gewebes vom Standpunkt der statisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität.
Pyl, G., und K. O. Hobohm, Die Wirkungsweise von Virus-Adsorbatimpfstoffen.
v. Nitzsch, W., und M. Heinrichs, Eine Analysen-Methode zur Charakterisierung der wichtigsten Fruchtbarkeitseigenschaften der Böden.
stoffen. I. Allgemeiner Teil.
Pfeiffer, H. H., Polarisationsmikroskopische Messungen über die Abhängigkeit der Schichtendoppelbrechung pflanzlicher Chloroplasten.
Dědek, J., Zur Elektrochemie der Stärkekörner.
Hüttig, O. F., Zur Systematik der Aggregatzustände.
Hüttig, G. F., Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → A B starr, IV.
Mittasch A., Aus der Entwicklungsgeschichte der Carbonylmetalle.
Prausnitz, P. H., Über poröses Glas.
Dobrowsky, A., Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihefte" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Erbring, H., S. Broese und H. Bauer, Rheologische Untersuchungen konzentrierter Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung bei der Papierveredlung.
Samec, M., Neuere Ergebnisse der Stärkeforschung, VIII.
Kruyt, H. R., und M. A. M. Klompé, Solkonzentration und Flockung beim Ag J-Sol.
Hamdi, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dispersoidchemische Beobachtungen an Graphitoxyd.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.**

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.
Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

An die Leser der

„Kolloid-Zeitschrift“

Aus Gründen der Papier- und Kräfte-Ersparnis ist auch für die „Kolloid-Zeitschrift“ eine Umfangseinschränkung angeordnet worden.

Weiterhin werden bis auf weiteres die „Kolloid-Beihefte“ (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift“, Monographien zur reinen und angewandten Kolloidwissenschaft) mit der „Kolloid-Zeitschrift“ vereinigt.

Die Bezieher beider Zeitschriften, sowohl der „Kolloid-Beihefte“ als auch der „Kolloid-Zeitschrift“, erhalten bis auf weiteres dadurch nur eine Ausgabe. Diejenigen Leser jedoch, die bisher nur die „Beihefte“ bezogen haben, erhalten in Zukunft die „Kolloid-Zeitschrift“ (vereinigt mit den „Beiheften“).

Da trotz Aufnahme der „Beihefte“ in die „Kolloid-Zeitschrift“ der Gesamtumfang geringer wird als bisher, wird der Bandpreis der „Kolloid-Zeitschrift“ von RM 20.— bis auf weiteres auf RM 18.— herabgesetzt. Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten wie bisher eine Preisermäßigung von 20%.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen nunmehr eine besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Verlag:
Theodor Steinkopff

Redaktion:
Wolfgang Ostwald

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

103. Band April 1943 Heft 1

Aus der chemischen Abteilung der Reichsforschungsanstalt für Kleintierzucht, Celle (Institutsvorstand: Prof. Dr. A. Koch)

Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser.

I. Mitteilung.

Von Walter Scheele, Margret Alfeis und Lieselotte Lahaye (Celle).

(Eingegangen am 21. Januar 1943)

I. Einleitung.

Bekanntlich haben die organischen Verbindungen im Vergleich mit den anorganischen relativ niedrige Schmelzpunkte. Das steht mit den nur schwachen Gitterkräften in Zusammenhang, die zwischen den die Gitterpunkte der Kristalle organischer Verbindungen besetzenden Molekülen wirksam sind. Dieser Sachlage entsprechend, sind auch die organischen Gläser gegenüber Temperaturänderungen äußerst empfindlich und zeigen im allgemeinen einen im Vergleich zu anorganischer Materie geringen Temperaturbereich, innerhalb dessen sie als Konstruktionsmaterial verwendet werden können. Eine Ausnahme bilden nur die härtbaren Kunststoffe vom Typus der Phenoplaste und der Aminoplaste. Daher ist die Kenntnis der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften organischer Gläser von der Temperatur von großem Interesse, und zwar besonders dann, wenn an die Temperaturbeständigkeit hohe Anforderungen gestellt werden müssen.

Während der Techniker sich damit begnügen kann, jeweils den Gang technologischer Daten, wie der Biegefestigkeit, der Schlagbiegefestigkeit, der Härte usw., mit der Temperatur zu ermitteln, muß es für den nach weiteren Möglichkeiten der Synthese spezieller organischer Werkstoffe suchenden Chemiker von besonderem Wert sein, solche Eigenschaften der Kunststoffe kennenzulernen, die mit der chemischen Konstitution, dem Molekulargewicht, der molekularen Inhomogenität, der morphologischen Beschaffenheit der Moleküle usw., in einen eindeutigeren Zusammenhang gebracht werden können, als das bei den technologischen Daten im allgemeinen der Fall zu sein pflegt. In der vorliegenden Untersuchung wird der Versuch unternommen, die Änderungen der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Kunststoffe, wie sie durch Beimischung plastifizierender Mittel, durch Veränderung des Polymerisationsgrades, insonderheit aber durch Variation der Temperatur hervorgerufen werden können, durch systematische rheologische Untersuchungen, d. h. also durch die quantitative Erfassung des Verhaltens der Kunststoffe gegenüber Schubbeanspruchung, zu verfolgen; und zwar wird im folgenden zunächst über eine formale physikalisch-chemische Analyse der Fließkurvendiagramme einiger Polyvinylazetate verschiedenen Polymerisationsgrades berichtet.

II. Allgemeine Diskussion der Fließkurventypen.

Wenn man die Fließgeschwindigkeit v in $cm \cdot sec^{-1}$ als Funktion der Schubspannung τ in $kg \cdot cm^{-2}$ darstellt, so erhält man die Fließkurve des betreffenden Materials. Bei organischen Gläsern kann man hauptsächlich 4 Typen von Fließkurven unterscheiden[1]):

A. Reines Fließen.
   1. Reinviskoses Fließen,
   2. Reinplastisches Fließen.

B. Quasifließen.
   3. Quasiviskoses Fließen,
   4. Quasiplastisches Fließen.

Im Falle des reinen Fließens ist die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Schubspannung eine Gerade. Diese geht bei reinviskosem Fließen durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, was also bedeutet, daß jede, auch noch so kleine Schubspannung das betreffende Material zum Fließen bringt. Fließgeschwindigkeit und Schubspannung sind einander proportional; der Proportionalitätsfaktor ist die reziproke Viskosität, also die Fluidität, so daß man schreiben kann:

$$v = \frac{1}{\eta} \cdot \tau. \qquad (1)$$

Bei reinplastischem Fließen geht die Gerade nicht durch den Nullpunkt, schneidet vielmehr die

[1]) Zu den folgenden Ausführungen vgl.: R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), 8ff.; R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934); F. Höppler, Einführung in die Systematik und Nomenklatur der Viskosimetrie, Plastometrie und Elastometrie (Dresden 1940), Kolloid-Z. **97**, 61 (1941); G.W. Scott Blair, Einführung in die Fließkunde (Dresden u. Leipzig 1940).

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

τ-Achse bei einer endlichen Schubspannung. Man spricht dann von einer Fließgrenze f; und das bedeutet, daß Fließen erst bei einer endlichen Schubspannung, nämlich bei Werten für $\tau > f$ in Erscheinung tritt. Im übrigen besteht auch in diesem Falle Proportionalität zwischen Schubspannung und Fließgeschwindigkeit. Der Proportionalitätsfaktor ist wiederum die Fluidität:

$$v = \frac{1}{\eta}(\tau - f). \qquad (2)$$

Reinviskoses und reinplastisches Fließen zeigen im allgemeinen solche organischen Gläser, die aus dreidimensionalen, vernetzten Molekülen mit vornehmlich korpuskularer Gestalt bestehen, wie z. B. die Phenol-Formaldehydharze als Novolacke oder Resole, die Alkydharze, die Harnstoff-Formaldehydharze u. ä. m. Auch die Sulfonamidharze zeigen — wie der eine von uns zusammen mit L. Steinke nachweisen konnte[2]) — reines Fließen ohne Fließgrenze. Diese Tatsache steht in Einklang mit rein chemischen Untersuchungen, wonach die genannten Harze aus Gemischen der Sulfonamide und ihrer trimeren Methylenverbindungen bestehen. Aus den rheologischen Verhältnissen und den Ergebnissen unserer Untersuchungen über den chemischen Aufbau dieser Harze wurde geschlossen, daß sie regellose Molekülassoziate enthalten, die zweifelsohne korpuskularer Natur sind.

Es ist von großer Bedeutung, daß man beim Auftreten reinen Fließens ohne weiteres die Viskosität berechnen kann. Hat man die Fließkurven über einen größeren Temperaturbereich gemessen, so kennt man daher auch die Viskositäts-Temperaturfunktion der jeweils untersuchten Harze. Im Zuge unserer Untersuchungen über den inneren Aufbau der Sulfonamidharze konnten wir zeigen, wie man mit Hilfe der Viskositäts-Temperaturfunktion zu gewissen Vorstellungen über die Änderung der inneren Struktur dieser Harze in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung kommen kann. Man sieht also an diesem Beispiel, wie rheologische Untersuchungen zusammen mit konstitutionschemischen Forschungen zu einem abgerundeten Bild der Feinstruktur von Kunstharzen führen können.

Bei der Erscheinung des Quasifließens sind die Fließkurven keine Geraden. Sie sind vielmehr konvex gegen die τ-Achse gebogen. Im Falle des quasiviskosen Fließens münden die Kurven in den Nullpunkt des Koordinatensystems ein, während bei quasiplastischem Fließen wiederum eine Fließgrenze f auftritt. Quasifließen wird hauptsächlich bei makromolekularen Stoffen mit kettenförmigem Aufbau ihrer Moleküle beobachtet. Wir haben uns vorzustellen, daß in derartigen Hochmolekularen die Kettenmoleküle keine gestreckte Gestalt besitzen, sondern entsprechend den Vorstellungen von W. Haller[3]), W. Kuhn[3a]), H. F. Müller[4]) und R. Houwink[5]) statistische Knäuels vorstellen, die bei Schubbeanspruchung einer erheblichen Deformation fähig sind. Dadurch wird der konvexe Verlauf der Fließkurven hervorgerufen. Von Wo. Ostwald wurde das Quasifließen auch treffend als Strukturviskosität bezeichnet[6]). Für diese beiden Fließvorgänge gelten Gleichungen etwa der Form:

$$v = \frac{1}{\eta_Q} \cdot \tau^n \qquad (3)$$

$$v = \frac{1}{\eta_Q}(\tau - f)^n, \qquad (4)$$

wobei $n > 1$. Man bezeichnet η_Q als die Quasiviskosität; und es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß η_Q sehr wohl von der Viskosität η, die eine Materialkonstante darstellt, unterschieden werden muß, da die Dimensionen von η_Q nicht konstant sind und diese Größe daher auch nicht in Poisen ausgedrückt werden kann.

Während man nun im Falle des reinen Fließens ohne weiteres die Viskosität berechnen kann, da sie von der Schubspannung unabhängig ist, ist dieses bei Quasifließen — wie soeben angedeutet — nicht möglich; denn hier ändert sich die Viskosität mit der Schubspannung. Will man aus den Kurven mit Quasifließen eine Größe ermitteln, die auch eindeutig als Funktion der Temperatur dargestellt werden kann, so stößt man daher auf erhebliche Schwierigkeiten, was wir im folgenden näher erläutern wollen.

Im allgemeinen und bei genauerer Betrachtung kann man feststellen, daß die Kurven mit Quasifließen aus drei Abschnitten bestehen. Bei kleinen Schubspannungen läßt sich selbst bei Stoffen, die Quasifließen zeigen, noch eine lineare Abhängigkeit zwischen Fließgeschwindigkeit und Schubspannung erkennen, so daß man dieses Stück der Kurve prinzipiell zur Berechnung der Viskosität heranziehen kann. Mit zunehmender

[2]) W. Scheele und L. Steinke, Kolloid-Z. **97**, 176 (1941); **100**, 361 (1942).

[3]) W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).

[3a]) W. Kuhn, Zur Chemie der Hochpolymeren (Berlin 1937), 181 ff.

[4]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138; 306 (1941) und **96**, 326 (1941).

[5]) R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **99**, 160 (1942).

[6]) Wo. Ostwald, Z. physik. Chem. **111**, 62 (1942); ferner die Ausführungen in: W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).

Schubspannung geht dann der lineare Ast in den Bereich des Quasifließens über, wo also der überproportionale Anstieg der Fließgeschwindigkeit mit der Schubspannung erfolgt, bis die Fließkurve bei sehr hohen Schubspannungen schließlich abermals in eine Gerade übergeht und wiederum reines Fließen auftritt. Man sieht also, daß man bei Quasifließen die Viskosität prinzipiell bei unendlich kleiner oder aber unendlich großer Schubspannung berücksichtigen kann. In praktischen Fällen ist eine derartige Auswertung der Fließkurven aber nicht immer durchführbar. Die Ermittlung der Fließgeschwindigkeiten im Bereiche sehr kleiner Schubspannungen ist nämlich äußerst mühselig und zeitraubend, während die Bestimmung des zweiten linearen Abschnittes bei sehr hohen Schubspannungen unter Umständen durch den Meßbereich des jeweils verwendeten Apparates in Frage gestellt wird. Daher dürfte diese Art der Auswertung der Fließkurven nicht als eine generelle rheologische Analyse anzusehen sein.

Bei quasiplastischem Fließen besteht die Möglichkeit, die Fließgrenze als charakteristische Größe heranzuziehen. Ganz davon abgesehen aber, daß im Zuge von systematischen Untersuchungen an organischen Gläsern Produkte mit und ohne Fließgrenze aufgefunden werden und selbst beim Auftreten einer Fließgrenze diese nur in einem bestimmten Temperaturbereich in Erscheinung tritt, so daß sie kein allgemeines Charakteristikum bilden kann, muß man sagen, daß eine Fließgrenze überhaupt fragwürdig ist, worauf schon weiter oben hingewiesen wurde. Gemäß den molekularchemischen Vorstellungen über das Zustandekommen des Fließens muß man nämlich annehmen, daß selbst bei sehr tiefen Temperaturen immer Moleküle vorhanden sein werden, die infolge Verweilens in Potentialmulden geringer Energie zum „Platzwechsel" neigen. Die Anzahl solcher Moleküle oder Teilchen in einem strukturlosen Festkörper, die schon bei kleinen Schubspannungen zum „Platzwechsel" veranlaßt werden können, wird jedoch bei tiefen Temperaturen sehr gering sein, weswegen es bei Einwirkung einer nur kleinen Kraft einer geraumen Beobachtungszeit bedarf, bis das Fließen auch deutlich erkennbar und vor allen Dingen meßbar wird. Die Lage der Fließgrenze wird aus diesem Grunde sehr wesentlich von den Versuchsbedingungen abhängen und infolgedessen als Kriterium bei exakten Versuchen kaum in Frage kommen. Wir möchten also meinen, daß die Fließgrenze zum mindesten diskussionswürdig bleibt und daß es — dem Vorschlage Houwinks entsprechend — richtiger ist, von einer „praktischen" Fließgrenze zu sprechen und diesem Begriff keine besondere wissenschaftliche Bedeutung beizumessen.

Eine andere Möglichkeit der Auswertung der Fließkurven mit Quasifließen besteht darin, daß man — um die Änderungen des Fließvorganges mit der Temperatur quantitativ erfassen zu können — für eine gegebene Schubspannung jeweils die Fließgeschwindigkeit auf den einzelnen Kurven abliest und nunmehr die Quasiviskosität berechnet, wobei man sich freilich im klaren sein muß, daß η_Q — wie schon ausführlich dargelegt — nicht mit den Werten für η verglichen werden darf, wie sie sich aus den Kurven mit reinem Fließen ergeben. Aber auch dieses Verfahren ist nur beschränkt anwendbar, weil bei Messungen über größere Temperaturbereiche für ein und dieselbe Schubspannung niemals die zugehörigen Fließgeschwindigkeiten für sämtliche Fließkurven ermittelt werden können[7]).

Zusammenfassend ergibt sich also, daß es eine ganz allgemeine Methode der Auswertung von Fließkurvendiagrammen wohl noch nicht gibt. Für die Ableitung der Zusammenhänge zwischen den Fließeigenschaften und der Temperatur ist es aber wünschenswert, die Fließkurvendiagramme einer wenn auch nur formalen, so doch aber allgemein anwendbaren Interpretierung zugänglich zu machen. Die folgenden Ausführungen berichten von unseren Bemühungen, eine diesbezügliche Lösung zu finden.

Experimentelles und Versuchsergebnisse.

Wir maßen die Fließgeschwindigkeit von vier Polyvinylazetaten I, II, III und IV verschiedenen Polymerisationsgrades in einem größeren Temperaturbereich und bei Schubspannungen bis maximal 50 kg · cm^{-2}. Das Polyvinylazetat I hat das kleinste Molgewicht, während es sich bei dem Polyvinylazetat IV um ein sehr hochmolekulares Produkt handelt. Die Messungen wurden mit dem Konsistometer von Höppler[8]) ausgeführt. Es wurde mit der Meßeinrichtung II gearbeitet, bei der zur Aufnahme des betreffenden Kunststoffes kleine Meßnäpfchen verwendet werden

[7]) Es sei noch erwähnt, daß R. Houwink eine kompliziertere Auswertung von Fließkurven gegeben hat, die in seinem bekannten Buch: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen ausführlichst beschrieben wird. Eine eingehende Wiedergabe dieser Methode würde im Rahmen dieser Abhandlung zu weit führen. Der von R. Houwink benutzte Apparat ist auch in: R. Houwink, Prüfung von Kunstharzen mit dem Plastometer, Kunststoffe 28, 283 (1938) genauer beschrieben.

[8]) F. Höppler, loc. cit.

und die Schubspannung durch Flächenstäbe auf das Material übertragen wird. Die Kunststoffe wurden bei höherer Temperatur in die Meßnäpfchen eingesintert, wobei gegebenenfalls, nämlich bei den sehr hochpolymeren Produkten III und IV, die Sinterpresse benutzt wurde. Sorgfältig wurde darauf geachtet, daß die so zur Messung vorbereiteten Proben völlig homogen und klar waren und daß sie langsam auf Zimmertemperatur abkühlten. Anderenfalls werden — wie wir uns überzeugen konnten — besonders bei den hochmolekularen Produkten keine reproduzierbaren Fließkurven erhalten (Relaxation). Vor Ausführung der eigentlichen Messungen wurden die Meßnäpfchen mit den Proben im Konsistometer während einer vollen Stunde bei der jeweiligen Meßtemperatur getempert. Die Heizung des Konsistometers wurde durch einen Ultrathermostaten nach Höppler bewerkstelligt. Bei den Messungen selber wurde so verfahren, daß nach jedesmaliger Einstellung der betreffenden Schubspannung die Zeiten mit der Stoppuhr gemessen wurden, die der Flächenstab benötigt, um eine bestimmte Wegstrecke in den Kunststoff einzudringen. Im allgemeinen stellen sich die gemessenen Zeiten erst allmählich auf einen konstanten Wert ein. Nur die konstanten Zeiten wurden notiert. Aus etwa 10 bis 15 Ablesungen wurde das Mittel gebildet, das der Berechnung der Fließgeschwindigkeit zugrunde gelegt wurde.

Die Fig. 1 bis 4 zeigen die Fließkurvendiagramme, wie sie für die verschiedenen Polyvinylazetate erhalten wurden (Ordinate: Fließgeschwindigkeit v in $cm \cdot sec^{-1} \cdot 10^4$, Abszisse: Schubspannung τ in $kg \cdot cm^{-2}$). In der Fig. 1 sind die Fließkurven für das Polyvinylazetat I wiedergegeben. Es hat von allen untersuchten Produkten den kleinsten Polymerisationsgrad. In dem Bereich der eingestellten Temperaturen und Schubspannungen wird viskoses Fließen beobachtet, die Kurven münden also in den Nullpunkt des Koordinatensystems ein. Im besonderen ergibt sich von 40 bis 60° C quasiviskoses Fließen, während bei 35° C bis herauf zu einer Schubspannung von $50\ kg \cdot cm^{-2}$ reinviskoses Fließen auftritt. Offenbar würde bei dieser Temperatur Quasifließen erst bei noch weit höheren Schubspannungen beobachtet werden. Es sei hervorgehoben, daß der Verlauf der Kurven im einzelnen das Auftreten einer praktischen Fließgrenze nicht wahrscheinlich erscheinen läßt. Ähnlich, jedoch quantitativ etwas anders, liegen die Verhältnisse bei dem Polymerisat II (Fig. 2), das den nächst höheren Polymerisationsgrad besitzt. In dem hier näher untersuchten Temperaturgebiet von 45 bis 80° C wird nur quasiviskoses Fließen festgestellt. Es ist aber ersichtlich, daß bei Temperaturen wenig unterhalb 45° C bis herauf zu $\tau = 50\ kg \cdot cm^{-2}$ reinviskoses Fließen auftreten wird. Beide Figuren lassen erkennen, daß Quasifließen bei um so größeren Schubspannungen bemerkbar wird, je tiefer die Temperatur ist, während mit Annäherung an höhere Temperaturen das Gebiet des Quasifließens nach kleineren Schubspannungen verschoben wird und der Schubspannungsbereich, innerhalb dessen Quasifließen auftritt, immer kleiner wird, bis bei sehr hohen Temperaturen praktisch nur noch reinviskoses Fließen beobachtet wird. Die Fig. 3 und 4 zeigen die Fließkurvendiagramme der Polymerisate III und IV mit weit größeren Molgewichten. Über den Verlauf der Kurven ist nichts Neues hinzuzufügen, es sei denn, daß bei diesen Produkten eine praktische Fließgrenze angenommen werden muß. Es wurde weiter oben schon darauf hingewiesen, daß die die Verformung und damit das Fließen unterstützende thermische Eigenbewegung der Moleküle mit abnehmender Temperatur immer kleiner wird und daher der Platzwechsel in der Zeiteinheit immer seltener wird, weswegen es einer sehr langen Einwirkung der Kraft bedarf, um die Verformung sichtbar und das Fließen meßbar zu machen. Das Auftreten einer praktischen Fließgrenze ist aber — wie schon hervorgehoben — sehr wesentlich von der Beobachtungszeit abhängig, wie es denn überhaupt die Frage ist, ob es eine Fließgrenze im exakt wissenschaftlichen Sinne gibt; und weil sie gewissermaßen problematisch ist, haben wir auch keine Bemühungen gemacht, die hier offensichtlich vorhandene „praktische Fließgrenze" durch Ausführung von Messungen im Bereiche sehr kleiner Fließgeschwindigkeiten möglichst genau festzulegen. Es hat eben keinen Sinn, der Fließgrenze allzu starke Beachtung zu schenken; vielmehr muß nach einer Möglichkeit gesucht werden, bei der Auswertung der Kurven die Fließgrenze auf irgendeine Weise unberücksichtigt zu lassen.

Alle in den vorangehenden Abschnitten geschilderten Komplikationen, denen man bei der Auswertung der Fließkurvendiagramme begegnet, kann man nach unseren Erfahrungen auf folgende Weise umgehen (vgl. dazu die schematische Fig. 5): Für die schraffierten Flächen $ABCD$ und $AEFD$, die jeweils von der Fließkurve, der Abszisse und der Ordinate bis $v = 5 \cdot 10^{-4}$ begrenzt werden, gilt

$$ABCD \text{ bzw. } AEFD = \int_{v=0}^{v=5 \cdot 10^{-4}} \tau \cdot dv. \qquad (5)$$

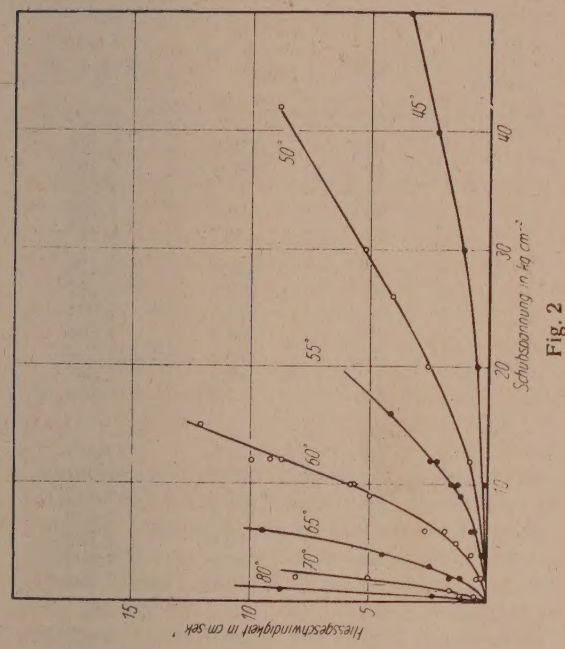


Fig. 2

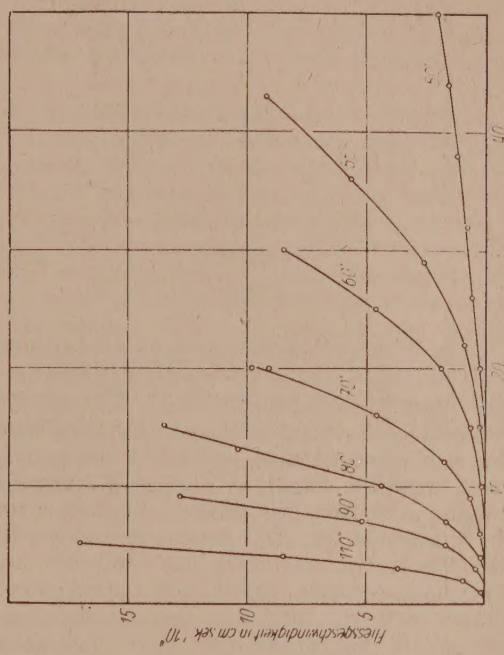


Fig. 4

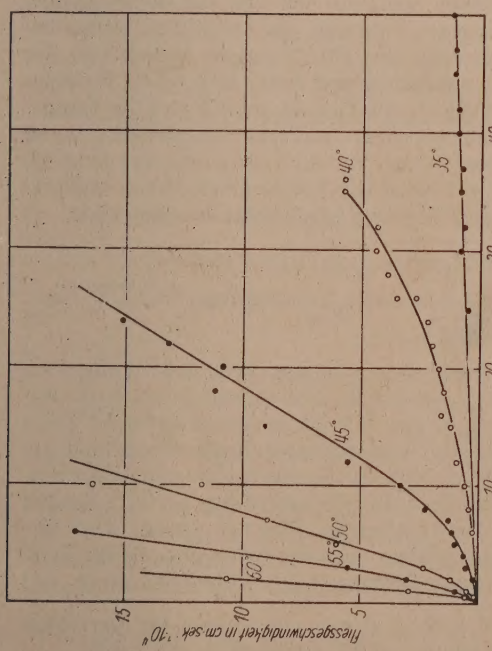


Fig. 1

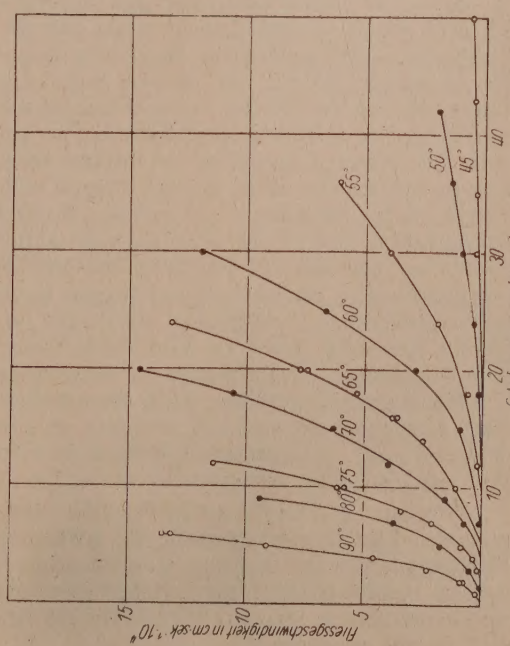


Fig. 3

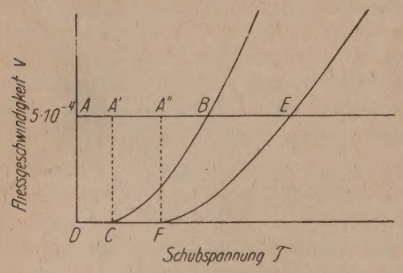


Fig. 5

Das Integral hat die Dimension einer Leistung pro cm² und ist von uns daher als Verformungsleistung bezeichnet worden ($W_{\eta Q}$). Eine genaue Betrachtung der Fig. 5 zeigt, daß es auf den Wert der Verformungsleistung nicht viel ausmachen kann, wenn der Punkt, in dem die Kurven die τ-Achse schneiden, beträchtlich verschoben ist, die Fließgrenze also nicht genau ermittelt wurde, oder die Kurven gar durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen und quasiviskoses Fließen auftritt. Hält man aber an dem Auftreten einer Fließgrenze fest, so ist es unseres Erachtens diskussionswürdig, ob man noch zwischen den Flächen $ABCD$ und $A'BC$ bzw. $AEFD$ und $A''EF$ differenzieren will. Bei unseren Berechnungen der Verformungsleistung wurde diesem Umstand keine Bedeutung beigemessen, da wir — wie bereits wiederholt zum Ausdruck gebracht wurde — der Ansicht sind, daß der Fließgrenze keine sonderliche Beachtung beigemessen werden braucht, wir ja auch nach einer Interpretierung der Fließkurven suchten, bei der die Fließgrenze nicht unbedingt diskutiert werden muß. Die Verformungsleistung hat insofern einen konventionellen Charakter, als das Integral willkürlich in den Grenzen $v = 0$ und $v = 5 \cdot 10^{-4}$ festgesetzt ist. Das ist aber zunächst nicht weiter hinderlich, weil unseres Erachtens die Verformungsleistung in der hier vorgeschlagenen Form bei vergleichenden rheologischen Messungen immerhin doch mehr leistet als die anderen, weiter oben besprochenen Möglichkeiten der Auswertung von Fließkurvendiagrammen, wie es denn auch in Kauf genommen werden kann, daß man vorerst gezwungen ist, die Verformungsleistung in willkürlichen Einheiten anzugeben.

Wir haben nun für die in den Fig. 1 bis 4 dargestellten Fließkurvendiagramme die erwähnten Flächen, die von den einzelnen Kurven gebildet werden, planimetriert. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle I wiedergegeben. Die Flächen sind in cm² angegeben.

Tabelle I.

Polyvinylazetat	T in C°	$\int_{v=0}^{v=5\cdot10^{-4}} \tau \cdot dv$ in cm²	$\log \int_{v=0}^{v=5\cdot10^{-4}} \tau \cdot dv$
I	40	239,0	2,378
	45	88,4	1,948
	50	32,7	1,515
	55	$19,4_4$	1,289
	60	$9,5_3$	0,979
II	45	426,0	2,629
	50	189,1	2,277
	55	118,7	2,074
	60	63,9	1,806
	65	$28,3_5$	1,453
	70	$12,2_5$	1,088
	80	4,5	0,653
III	50	—	—
	55	261,5	2,417
	60	190,8	2,281
	65	132,6	2,142
	70	104,5	2,019
	75	73,9	1,869
	80	69,5	1,842
	90	$31,0_9$	1,493
IV	50	—	—
	55	285,0	2,455
	60	213,4	2,329
	70	127,6	2,106
	80	82,6	1,917
	90	55,9	1,747
	110	$27,7_8$	1,444

Wenn man nun den log der Verformungsleistung als Funktion der reziproken, absoluten Temperatur darstellt, so ergibt sich das in der Fig. 6 wiedergegebene Bild. Man erhält für jedes Polymerisat eine Gerade, so daß also die Temperaturabhängigkeit der Verformungsleistung durch eine der Formel von Andrade und Sheppard[9]) für die Viskositäts-Temperaturfunktion entsprechende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\log \int_{v=0}^{v=5\cdot10^{-4}} \tau \cdot dv = \log \frac{1}{W\eta_Q} = \log A w_{\eta_Q} - \frac{K w_{\eta_Q}}{T} \cdot \log e. \quad (6)$$

Von großem Interesse ist es, daß die einzelnen Kurven der Fig. 6 einen verschiedenen Neigungswinkel mit der T-Achse bilden, und zwar ist dieser Winkel bei den niederpolymeren Produkten am größten, während die hochpolymeren Polyvinylazetate einen weit geringeren Anstieg ihrer Kurven mit der Temperatur erkennen lassen. Das entspricht insofern auch der Erfahrung, als die Temperaturbeständigkeit bei Kettenpolymeren mit

[9]) E. N. da C. Andrade, Nature **125**, 580 (1930); S. E. Sheppard, J. Rheology **1**, 349 (1930).

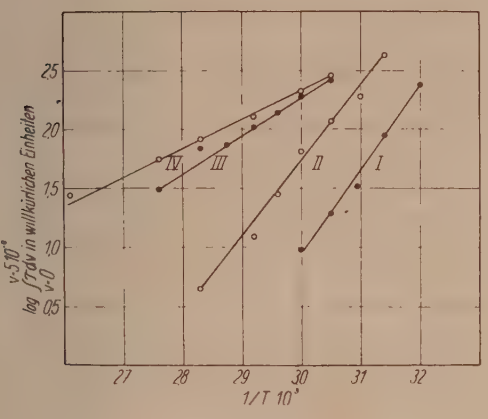


Fig. 6

wachsendem Polymerisationsgrad zunimmt. Wir haben also in dem Neigungswinkel, den die Kurven mit der *T*-Achse bilden, ein Maß für die Temperaturabhängigkeit zu erblicken und können jeweils durch Ermittlung der Temperaturfunktion der Verformungsleistung bei Polymerisaten ohne weiteres Unterschiede, wie sie durch das Molekulargewicht — wie im vorliegenden Falle —, durch Änderungen in der chemischen Konstitution, durch den Zusatz von Plastifizierungsmitteln u. ä. m. erreicht werden können, übersehen und Vergleiche mit auch anderen Systemen ähnlicher Art anstellen.

Eine genauere Interpretierung der gefundenen Verhältnisse muß noch abgewartet werden. Wir möchten aber meinen, daß die hier wiedergegebene Auswertung der Fließkurvendiagramme noch mehr Folgerungen zulassen wird, als von uns in dieser Abhandlung erörtert wurden. Die Untersuchungen werden daher auch fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Erforschung der Zusammenhänge zwischen Fließeigenschaften und Temperatur. Nach eingehender Diskussion der verschiedenen Fließkurventypen werden die Fließkurvendiagramme von 4 Polyvinylazetaten besprochen und der Begriff der Verformungsleistung entwickelt. Die Abhängigkeit der Verformungsleistung von der Temperatur kann durch eine ähnliche Gleichung dargestellt werden, wie sie von Andrade und Sheppard für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität angegeben wurde. Dadurch wird eine allgemeinere Auswertung von Fließkurvendiagrammen möglich.

* * *

Die Verfasser danken dem Direktor der Reichsforschungsanstalt für Kleintierzucht, Herrn Prof. Dr. A. Koch, für sein wohlwollendes und stets förderndes Interesse an der Aufdeckung der mitgeteilten Zusammenhänge. Wir danken der Firma Dr. Alexander Wacker, München, für die Überlassung der verschiedenen Polyvinylazetate sowie Herrn Generaldirektor Wilke, Mitteldeutsche Spinnhütte G. m. b. H., Celle, für die Bereitstellung eines Ultrathermostaten. Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die ein Konsistometer zur Verfügung stellte.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, VII.

Viskosität und chemische Konstitution makromolekularer Systeme.

Von H. Umstätter (z. Z. Leipzig). (Eingegangen am 15. Oktober 1942)

In Anbetracht der Ergebnisse, die an mikromolekularen Systemen[1]) erzielt wurden, sollte man erwarten, daß eine Anwendung dieser Methoden auch einiges Licht auf stark umstrittene Probleme der makromolekularen Chemie zu werfen vermag. Allein schon der erste Versuch, die angeführte viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung auf makromolekulare Substanzen auszudehnen, zeigt die ersten Schwierigkeiten. Die Lösungen hochpolymerer Substanzen weisen viel flachere Viskositätstemperaturkurven auf als die der reinen Lösemittel. Aber auch die Bestimmung einer Lineardimension dieser Moleküle stößt auf Schwierigkeiten, da diese Substanzen meist feste Körper sind und man ihre Oberflächenspannung nicht kennt. Eine starke Erwärmung bis über den Schmelzpunkt, um diese zu bestimmen, führt zum Abbau. In den Fällen, wo dies nicht eintritt, sind die Viskositäten der unverdünnten Substanz meist so hoch, daß aus ihren

[1]) Kolloid-Z. **102**, 232 (1943).

Viskositätstemperaturkurven keine Scherelastizitäten errechnet werden können. Man ist daher zunächst auf das Studium ihrer verdünnten Lösungen angewiesen.

Im Mittelpunkt des Interesses steht dabei die Staudingersche Viskositätsbeziehung:

$$\frac{\eta' - \eta}{\eta} = \eta_{sp} = K \cdot c \cdot M, \qquad (1)$$

worin M = Molargewicht; c = Konzentration in g/Liter; K = eine Konstante; η' = Viskosität der Lösung; η = Viskosität des Lösemittels; η_{sp} = sog. spezifische Viskosität bedeuten. Wegen der Wichtigkeit, die dieser Beziehung beigemessen wird, soll sie auf thermodynamischem Wege abgeleitet werden, um die Grenzen ihrer Gültigkeit aus den hierzu erforderlichen Annahmen abschätzen zu können.

Abschnitt a:
Viskosität und Konzentration.

In Mitteilung V dieser Arbeiten wurde gezeigt[2]), daß eine Beziehung von der Form

$$\log \eta/\eta_0 = E \cdot M/\varrho\, RT \qquad (2)$$

genau gilt, wenn man sowohl für η_0 als auch für E/ϱ einen Temperaturgang zuläßt. Eine solche Gleichung muß dann auch noch für verdünnte Lösungen gelten.

$$\ln \eta'/\eta_0' = E' \cdot M'/\varrho'\, RT, \qquad (3)$$

worin M' jetzt das mittlere Molekulargewicht der Lösung bedeutet, während die übrigen Größen die entsprechenden Eigenschaften der verdünnten Lösung kennzeichnen. Für kleine Viskositätsunterschiede zwischen Lösung und Lösemittel wird

$$\ln \frac{\eta' \cdot \eta_0}{\eta_0' \cdot \eta} = \frac{(M'E'/\varrho' - ME/\varrho}{RT} \qquad (4)$$

und daraus für $E'/\varrho' = E/\varrho$ und $\eta_0 = \eta_0'$ wird,

$$\ln \eta'/\eta = \frac{E \cdot (M' - M)}{\varrho\, RT} \qquad (5)$$

oder wegen der Mischungsformel

$$1/M' = c/\mathfrak{M} + (1 - c)/M \qquad (6)$$

oder

$$\frac{\eta' - \eta}{\eta} = \frac{E \cdot M}{\varrho\, RT}\left[\frac{\mathfrak{M}}{cM + (1-c)\,\mathfrak{M}} - 1\right] \qquad (7)$$

und für extrem verdünnte Lösungen, wo $\mathfrak{M}\,(1-c) \gg cM$ wird

$$\eta_{sp} = \frac{EMc}{\varrho\, RT\,(1-c)}\left[\frac{\mathfrak{M} - M}{\mathfrak{M}}\right] \approx \frac{Q}{RT}\left(\frac{\mathfrak{M} - M}{\mathfrak{M}}\right) c, \qquad (8)$$

d. h. die Proportionalität zwischen spezifischer Viskosität und Konzentration extrem verdünnter Lösungen besteht. Eine solche besteht zwischen Viskosität und Molargewicht nur dann, wenn die Massendifferenzen zwischen Lösemittel und Gelöstem nicht zu groß sind. Ist dagegen das Molargewicht des Gelösten $\mathfrak{M}$ sehr groß, etwa 400000 gegenüber dem des Lösemittels, z. B. 80, dann wird M gegen $\mathfrak{M}$ vernachlässigbar und die Viskositätseffekte werden unabhängig vom Molargewicht (Einsteinsche Systeme). Die Ermittlung des Molargewichtes hochpolymerer Substanzen in mikromolaren Lösemitteln ist daher nach der Mischungsregel nicht möglich. Wenn hierbei dennoch starke Viskositätseffekte zu verzeichnen sind, so liegt dies an anderen Umständen. Um hier einen gewissen Einblick zu gewinnen, gehen wir aus von der Maxwellschen Spannungsgleichung

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot e^{-t/\tau} \qquad (9)$$

und einer Beziehung zwischen dem Energietransport bei der Diffusion

$$dA/dt = (\vartheta \cdot \Delta\pi/\Delta y) \cdot f, \qquad (10)$$

worin $\Delta\pi/\Delta y$ = osmotisches Druckgefälle und ϑ eine Konstante bedeutet. Danach ist die in der Zeiteinheit übertragene Arbeit beim Auflösungsvorgang dA/dt gegeben durch

$$dA/dt = f \cdot \Delta y \cdot d\pi/dt \qquad (11)$$

und daraus

$$\int d\pi/\Delta\pi = -\vartheta/\Delta y^2 \int dt \qquad (12)$$

und daraus

$$-t = \Delta y^2/\vartheta \cdot \ln \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty}. \qquad (13)$$

Dieser Zeitparameter t kann unter der Bedingung, daß die Zeit im gleichen Maßsystem gemessen, im gleichen Sinne abläuft und auf den gleichen Ursprung datierbar ist, zur Substitution des Zeitparameters in der Maxwell-Gleichung verwendet werden. Physikalisch bedeutet dies nur, daß der Zustand eines osmotischen Druckes und der dazugehörigen inneren Reibung gleichzeitig nebeneinander bestehen. Wir erhalten dann

$$\ln \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{\Delta y^2}{\vartheta\tau} \cdot \ln \frac{\pi - \pi_\infty}{\pi_0 - \pi_\infty} \qquad (14)$$

oder wegen der Mischungsformel (6) und des van't Hoffschen Gesetzes

$$\pi = cRT/M \qquad (15)$$

folgt

$$\ln \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{\Delta y^2}{\vartheta\tau} \cdot \ln c. \qquad (15a)$$

Es zeigt sich nun (Fig. 1), daß die Größe $\Delta y^2/\vartheta\tau$ in zahlreichen Fällen nahezu gleich 1 ist. Somit wird

$$(\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty) = c. \qquad (16)$$

[2]) Kolloid-Z. 97, 55 (1941).

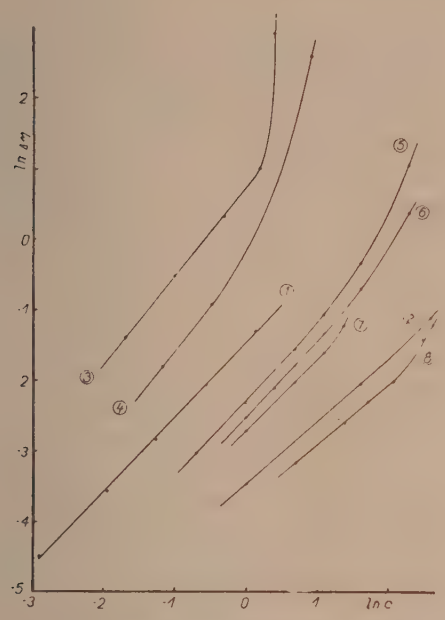


Fig. 1. Viskositätskonzentrationskurven:

1. Oppanol in Benzol [$\Delta\eta = f(c)$] bei 18° C (nach Umstätter).
2. Rohrzucker in Wasser [$\Delta\eta = f(c)$] bei 20° C (nach Landolt-Börnstein).
3. Nitrozellulose II in Butylazetat [$\eta_{sp} = f(c)$] (nach Staudinger).
4. Nitrozellulose III in Butylazetat [$\eta_{sp} = f(c)$] (nach Staudinger).
5. Glykogentriazetat in Chlorofrom [$\eta_{sp} = f(c)$] (nach Staudinger).
6. Glykogen in 0,1 n Chlorkalziumlösung [$\eta_{sp} = f(c)$] (nach Staudinger).
7. Glykogenxanthogenat in Wasser [$\eta_{sp} = f(c)$] (nach Staudinger).
8. Ovalbumin [$\mu_{sp} = f(c)$] (nach Staudinger).

Man sieht daraus, daß man durch Extrapolation auf $c = 1$ für η den Wert η_0 erhält. Die Konstante in der Staudingerschen Viskositätsbeziehung enthält daher eine Größe, die der sogenannten Eigenviskosität η_0 des Stoffes proportional ist. Es sei noch erwähnt, daß man durch Verknüpfung von Gleichung (7) und Gleichung (16) folgendes erhält:

$$\frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{\eta_\infty}(1-c)\,RT = (E'/\varrho' - E/\varrho)\cdot M \quad (17)$$

unter der Voraussetzung, daß $cM < (1-c)\cdot\mathfrak{M}$ ist. Das heißt, die Änderung der Scherelastizität ist um so höher, je größer die Eigenviskosität des Stoffes ist und je kleiner das Molargewicht des Lösemittels ist. Mit anderen Worten, auch hier kommen wir wieder zu dem Ergebnis, daß das Molargewicht des Lösemittels dem des zu lösenden Stoffes angeglichen werden muß, wenn die Bedingung für eine Molgewichtsbestimmung nach der Mischungsregel erfüllt sein soll. Man darf also nicht mit zu kleinen Gewichten wägen.

Es sei hervorgehoben, daß diese Beziehung (15) noch einfacher auf dem Wege über das Ficksche Diffusionsgesetz abgeleitet werden kann. Dagegen könnte man jedoch die gleichen Einwände machen wie gegen dieses Gesetz selbst, nämlich „woher wissen die Moleküle, in welcher Richtung sie zu diffundieren haben“[3]). An sich ist nämlich eine Konzentrationsdifferenz noch kein Anlaß zu einem Stofftransport. Hundert große und hundert kleine Kugeln nebeneinander gelegt werden sich nie vermischen, es sei denn, sie werden geschüttelt. Ebenso kann man sich vorstellen, daß die trägen und schwer beweglichen Kolloide, an denen sich die Molekülstöße der kleinen Lösemittelmoleküle gegenseitig aufheben, einer Diffusion entgegenwirken und ein stark konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient erhalten wird. Was sich auszugleichen sucht, ist stets eine Energiedifferenz, nicht aber eine Massendifferenz, denn Masse ist wesentlich träge. Die vorliegende Beziehung gilt daher auch nur im Bereiche der Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes, also für verdünnte Lösungen. Wenn daher bei lyophilen Kolloiden starke Viskositätseffekte beobachtet werden, so hängt dieses in erster Linie mit ihrer hohen Eigenviskosität zusammen. Diese ist aber, wie an mikromolekularen Substanzen gezeigt wurde, bei sperrigen Molekülen größer als bei gestreckten, mithin sehr stark von dem speziellen Bau der Moleküle abhängig. Daraus ersieht man, daß Molargewichtsbestimmungen durchaus nicht so einfach sind, als dies auf den ersten Blick erscheinen mag. Insbesondere ist es komplizierter, Molargewichte aus Viskositätsmessungen zu bestimmen als aus Dampfdruckmessungen. Man wird daher stets beachten müssen, daß Beziehungen zwischen Viskosität und Molargewicht bei hochpolymeren Substanzen immer nur für eine homologe Reihe Gültigkeit haben, innerhalb welcher sich auch die Eigenviskositäten in gesetzmäßiger Weise als Funktion des Molargewichtes verändern.

Abschnitt b:
Starre und unstarre Molekeln.

Um dies besser zu verstehen, soll auf folgende Betrachtung eingegangen werden. Der Energieaustausch bei Molekülen erfolgt durch Stoß. Beim zentralen Stoß bleibt nur die Summe der Be-

[3]) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie (Leipzig 1931).

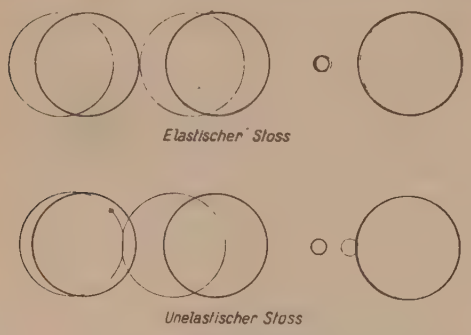


Fig. 2. Beim elastischen Stoß trennen sich die Moleküle, beim unelastischen Stoß haften die Moleküle nach dem Stoß.

wegungsgrößen erhalten, einerlei, ob der Stoß elastisch oder unelastisch erfolgt. Es bleibt nicht auch die Summe der Bewegungsenergien erhalten, es sei denn beim vollkommen elastischen Stoß. Beim unelastischen Stoß wird ein Teil als innere Deformationsarbeit verbraucht oder gespeichert. Man kann sich das an Hand der Figur 2 klar machen. Die stark ausgezogenen Konturen der darin abgebildeten Kugeln deuten die Stellungen derselben vor dem Stoß an. Die dünn ausgezogenen Konturen dagegen bedeuten die Stellungen nach dem Stoß. Daraus ersieht man folgendes: Stoßen zwei große Massen zentral und elastisch aufeinander, so kommt die stoßende zur Ruhe, während die gestoßene mit der gleichen Amplitude weiter fliegt. Die Massen trennen sich also voneinander nach dem Stoß. Sind die Massen aber ungleich, so wird die kleinere zurückgeworfen und die größere nur wenig aus ihrer Ruhelage gedrängt. Die Massen trennen sich also auch hier voneinander. Stoßen dagegen zwei gleich große Massen zentral aber unelastisch aufeinander, dann fliegen beide mit verminderter, aber gleicher Geschwindigkeit fort, ohne sich voneinander zu trennen. Das Gleiche findet statt beim unelastischen Stoß ungleicher Massen, wobei die Geschwindigkeit der kleinen Masse sehr stark verringert wird. Zur quantitativen Berechnung dienen die Bewegungsgleichungen. Es gilt für den elastischen Stoß

$$V_e = C - \frac{2M(C-c)}{m+M} \tag{18}$$

und

$$v_e = c + \frac{2m(C-c)}{m+M} \tag{19}$$

und für den unelastischen Stoß

$$v_u = \frac{mC + Mc}{m+M}, \tag{20}$$

worin M = große Masse; m = kleine Masse; C = große Geschwindigkeit vor dem Stoß; c = kleine Geschwindigkeit vor dem Stoß; V_e = große Geschwindigkeit nach dem elastischen Stoß; v_e = kleine Geschwindigkeit nach dem elastischen Stoß; v_u = gemeinsame Geschwindigkeit nach dem unelastischen Stoß bedeuten. Hierzu ein Zahlenbeispiel: Für $m = 60$; $M = 20000$; $c = 10$; $C = 200$ wird

$$V_e = -179$$
$$v_e = 11{,}37.$$

Man sieht, daß die Geschwindigkeiten verschieden und entgegengerichtet sind, so daß sich die Massen voneinander trennen. Beim unelastischen Stoß resultiert nur eine Geschwindigkeit, so daß sich die Massen nicht voneinander trennen. Hier als Zahlenbeispiel die Tabelle I.

Tabelle I.

m	C	M	c	V_u	$mC^2 + Mc^2$	$(m+M)v_u^2$	Differenz Proz.	M/m
50	200	50	200	200	$4 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	0	1
50	200	100	141,3	161,0		$3{,}89 \cdot 10^6$	2,75	2
50	200	500	63,2	75,7		$3{,}15 \cdot 10^6$	21,2	10
50	200	5000	20	21,8		$2{,}39 \cdot 10^6$	40,2	100
50	200	$5 \cdot 19^4$	6,3	6,1		$1{,}83 \cdot 10^6$	54,3	1000
50	200	$2 \cdot 10^5$	3,2	1,6		$1{,}25 \cdot 10^6$	68,8	4000

Man ersieht daraus, daß bei gleichen Massen und gleichen Geschwindigkeiten noch keine Differenz in der Energieverteilung auftritt, während bei einem Massenverhältnis von 1:10 bereits 21,2 Proz. der Energie aus dem Gleichgewicht fehlen bzw. als Deformationsarbeit verbraucht oder gespeichert wurden. Ganz ungeheuer ist die Abnahme der Geschwindigkeit der kleinen Massen, wenn man das Verhältnis auf etwa 1:4000 erhöht. Da der Dampfdruck um so höher ist, je höher die kinetische Energie der Moleküle ist, so wird eine stärkere Abweichung erst bei Massenverhältnissen von über 1:10 auftreten. Anders bei der Viskosität. Diese hängt im wesentlichen von der Beweglichkeit der Moleküle ab, so daß ein Massenverhältnis von mehr als 1:2 bis 1:3

schon zu erheblichen Abweichungen führen kann. Dies ist für alle Analogien, die sich auf die Viskositätserhöhung bzw. Dampfdruckerniedrigung im Zusammenhang mit Molargewichtsbestimmungen beziehen, zu beachten.

Wir erkennen in dieser elementaren Gesetzmäßigkeit eine der wesentlichsten Ursachen für das verschiedene Verhalten der lyophilen und lyophoben Kolloide. Moleküle sind wie alle realen Systeme weder vollkommen starr noch vollkommen unstarr, sondern haben eine durch ihre chemische Konstitution bedingte verschiedene Deformierbarkeit. Sind sie vorwiegend starr, dann werden sie die kleinen Lösemittelmoleküle elastisch abstoßen, sind sie dagegen vorwiegend unstarr, dann werden sie den größten Teil der Bewegungsenergie der kleinen Lösemittelmoleküle zu ihrer eigenen Verformung aufbrauchen oder aufspeichern. Dadurch werden die kleinen Lösemittelmoleküle in ihrer Beweglichkeit gehemmt. Durch diese „Immobilisierung" bildet sich in der Umgebung eines solchen lyophilen Kolloids ein Schwarm von relativ unbeweglichen Lösemittelmolekülen, der als eine gemeinsame Einheit mit dem Kolloid fortbewegt wird. Das bedeutet, daß bei der Auflösung von großen unstarren Makromolekülen in kleinen, auch ohne Annahme irgendwelcher besonderer „Kräfte", eine sogenannte Solvathülle erklärt werden kann. Lyophile Kolloide sind infolge ihrer unstarren Struktur besonders zu unelastischen Stößen befähigt. Sie werden die leichten Lösemittelmoleküle immobilisieren. Dadurch wächst die gemeinsame bewegliche Einheit lawinenartig an, ihre mittlere Dichte nähert sich der des Lösemittels, der Brechungsexponent wird praktisch identisch und die Viskosität steigt hoch an. Daher sind lyophile Kolloide auch meist transparent und stabil. Ein solcher Schwarm immobilisierter Lösemittelmoleküle, der durch keinerlei Kräfte irgendwie an das Kolloid gebunden ist, wird dann auch meist so lose sein, daß er schon durch die schwachen Tangentialdrucke von nur wenigen Zentimetern Wassersäulendifferenz, wie sie bei Messungen auftreten, abgestreift werden kann. So erklärt sich ein Teil der Strukturviskosität dieser Sole. Wäre eine solche Solvathülle durch „Kräfte" von der Größenordnung der Kohäsion an das Kolloid gebunden, so würden auch „Kräfte" von dieser Größenordnung, also einigen Hundert Atmosphären, erforderlich sein, um diese Solvathüllen abzuscheren.

Die lyophoben Kolloide dagegen sind vorwiegend starr. Sie stoßen die Lösemittelmoleküle um so stärker ab, je größer sie selbst im Verhältnis zu den Lösemittelmolekülen sind. Die Beweglichkeit bleibt daher erhalten. Die Viskosität steigt daher praktisch nicht an, die Dichtedifferenz bleibt bestehen, ebenso der Unterschied im Brechungsquotienten. Die Suspension zeigt Opaleszenz und ist wenig stabil. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist proportional der Teilchengröße. Wird die Teilchendichte so groß, daß die Lösemittelmoleküle nur noch zwischen den Kolloiden hin und her pendeln können, ohne aus einer solchen Wabe oder Zelle herauszugelangen, dann steigt die Viskosität der Ruhe plötzlich steil an. Reißt man in ein solches System auch nur mit schwachen Kräften eine kleine Lücke, dann werden die Lösemittelmoleküle wieder frei und die Viskosität sinkt stark ab. Solche Systeme zeigen die typische Erscheinung der Thixotropie. Auch ein solches Gel kann erhebliche Mengen Lösemittel mitführen und wegen der geringen Stabilität in das Sediment überführen. Dieses kann daher zum Unterschiede bei lyophilen Kolloiden leicht bestimmt werden, indem man es nachher verdampft. Daraus schließt man dann oft, daß nur lyophobe Kolloide solvatisiert werden und findet es paradox, daß gerade die Lösemittel am stärksten solvatisieren, die das geringste Lösevermögen aufweisen. In Wirklichkeit sind aber auch lyophile Kolloide solvatisiert, während lyophobe Kolloide das Lösemittel nur okkludieren, ohne daß die Geschwindigkeit der Lösemittelmoleküle stärker verringert wird.

Wie hieraus hervorgeht, ist es nicht nötig, für die verschiedenen Lösungszustände hochpolymerer Substanzen besondere „Kräfte" anzunehmen. Sie können zwangloser durch die verschiedene Starrheit erklärt werden.

Daß insbesondere Makromoleküle ein geringes Maß von Starrheit aufweisen, kann wie folgt bewiesen werden. Eine Substanz vom Molargewicht 400000 sollte im idealen Gaszustande bei Normalverhältnissen eine Dampfdichte von

$$400000 : 22400 \sim = 17{,}85 \text{ g/ccm}$$

aufweisen. Diese „übermetallische Dichte" hat sie aber nicht einmal im festen oder flüssigen Zustande. Da aber die Dichte einer Substanz unter dem Einflusse von Druckkräften, wie z. B. der Kohäsion, nur zu-, niemals aber abnehmen kann, folgt, daß entweder ein Molargewicht von solcher Höhe unmöglich ist oder die Voraussetzungen zur Gültigkeit des idealen Gasgesetzes bei diesen Substanzen nicht mehr zutreffen. Die wichtigste Voraussetzung der kinetischen Gastheorie ist aber die Gleichverteilung der Energie, was, wie ge-

zeigt, nur für starre Moleküle zutrifft, die zu vollkommen elastischen Stößen fähig sind. Daraus folgt, daß Makromoleküle mit einem Molargewicht von

$$20000 : 0{,}9 = 22400$$

oder größer (als ihrer Flüssigkeitsdichte entsprechend) unstarr sind. Wäre dem nicht so, dann könnte ihr Molargewicht nicht wesentlich höher sein als etwa 20000. Da vom Standpunkte der reinen organischen Chemie nicht einzusehen ist, warum die Verkettbarkeit der Kohlenstoffvalenz einmal aufhören soll, erscheint die Konsequenz unstarrer Makromoleküle zunächst plausibler als die einer prinzipiellen Begrenztheit der Molekülgröße nach oben.

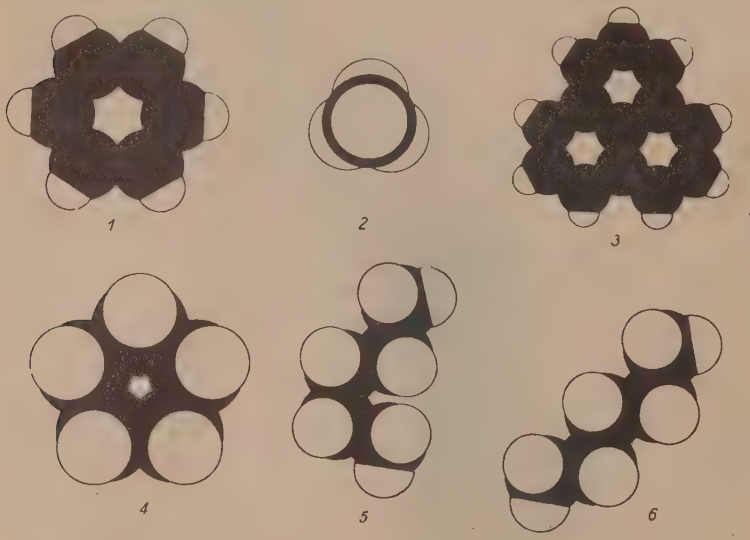


Fig. 3.
Starre und unstarre Molekeln:

1. Benzol (starr).
2. Methan (starr).
3. $C_{13}H_{12}$ (starr).
4. Zyklopentan (starr), sogenannter Naphthenring.
5. n-Pentan (unstarr), geknäuelt.
6. n-Butan (unstarr), gestreckt.

Die Starrheit der Moleküle ist in erster Linie eine Frage der Konfiguration, die man sich am besten an Molekülmodellen klarmacht (Fig. 3). Typisch starre Moleküle sind Methan, Zyklopentan, Benzol, Adamantan usw. Typisch unstarre Moleküle sind längere aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie im allgemeinen alle Kettenmoleküle. Dazwischen liegen verschiedene halbstarre Moleküle, wie Xylol, Toluol, Mesitylen usw. Wie ersichtlich, ist die Starrheit weder an eine bestimmte Größe noch an eine bestimmte Form der Moleküle gebunden. Sie hängt vielmehr in erster Linie von der Zahl der drehbaren Gruppen ab. Somit sind im allgemeinen mikromolekulare Ring- und Schalenmoleküle starrer als makromolekulare Ketten oder Fadenmoleküle. Im übrigen ist die Drehbarkeit nicht die einzige Ursache der Deformierbarkeit. Valenzverwinkelungen minimalster Art können bei großen Molekülen schon zu erheblichen Energiespeicherungen führen. Man muß dabei nicht gleich an Knäuelungen denken, wie etwa in Fig. 3, wo sich die endständigen Methylgruppen näherkommen würden als die CH_2-Gruppen innerhalb der Kette. So starke Knickungen sind wegen der Steilheit der Potentialkurve unwahrscheinlich. Es ist aber anzunehmen, daß von einer gewissen Molekülgröße ab die Aggregationsmöglichkeiten so stark anwachsen, daß man mit dem Begriff Molargewicht sehr vorsichtig sein muß.

Aus alledem geht hervor, daß der Bestimmung der Größe von Makromolekülen prinzipielle Schwierigkeiten im Wege stehen. Eine Übertragung der an mikromolekularen Systemen ermittelten Beziehungen ist daher nicht ohne weiteres auf makromolekulare Systeme möglich. Erst die genaue Kenntnis aller Funktionen der Viskosität von den Zustandsbedingungen, insbesondere aber die Kenntnis des Mechanismus der inneren Reibung, kann hier weiterführen.

Abschnitt c:
Zum Mechanismus der inneren Reibung.

Die Vorstellung, die wir uns heute von der inneren Reibung machen können, ist etwa folgende. Die Moleküle sind im flüssigen Zustande allseits beweglich und erfüllen daher einen annähernd kugelförmigen Raum. (Dazu nötigt uns schon die nach allen Raumrichtungen gleich wirksame Diffusion.) Bringt man in ein solches

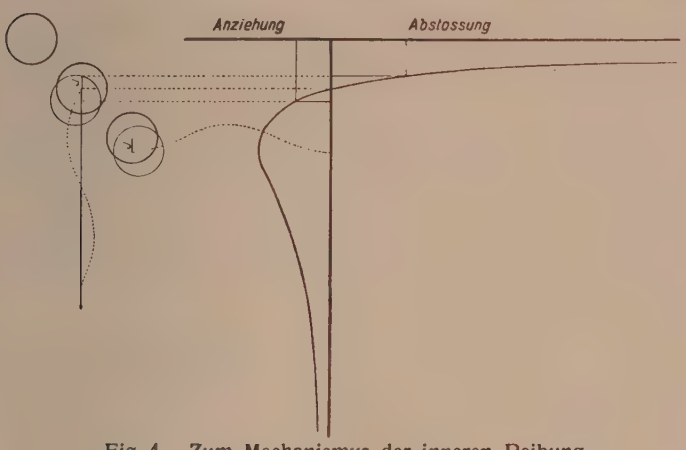


Fig. 4. Zum Mechanismus der inneren Reibung.

System statistischer Unordnung durch gerichtete mechanische Kräfte eine gewisse Ordnung, dann wird diese durch die kinetischen Wärmebewegungen zerstreut, wodurch sich die ungeordnete Energie, das ist der Wärmeinhalt, vermehrt. Verschieben sich diese Kugeln in der Strömungsrichtung von einem Nachbarn zum anderen, dann werden sie von dem entfernteren angezogen, von dem benachbarteren abgestoßen und so aus ihrer geradlinigen Bahn gedrängt. Ihr Schwerpunkt beschreibt dann etwa (in der Fig. 4 die horizontale, gestrichelte Wellenlinie. Dies führt dazu, daß die Kugeln sich nun aus der Reihe entfernen und sich der darüberliegenden Reihe nähern und auch diese aus ihrer Reihe verdrängen. Diese Störung pflanzt sich als kompressionslose Scherungswelle senkrecht zur Ebene der Tangentialverformung mit endlicher Geschwindigkeit fort. Wir erhalten also zwei in der Phase um 90° gegeneinander verschobene Schwingungen, die sich etwa so verhalten wie Strom und Spannung in der Elektrodynamik.

$$\cos 2\pi\, t/T + i \sin 2\pi\, t/T = e^{t \cdot 2\pi t/T}. \qquad (21)$$

Es ist bemerkenswert und typisch für alle Reibungsvorgänge, daß die Potentialkurve asymmetrisch verläuft, d. h., daß die Abstoßung bei Annäherung an die stabile Gleichgewichtslage stärker in Erscheinung tritt als die Anziehung bei Entfernung aus derselben. Das bewirkt, daß ein aus seiner Ruhelage gedrängtes Molekül nicht wieder mit der gleichen Amplitude zurückschwingt als vorher. Die Schwingungen sind daher gedämpft. Das Verhältnis zweier um eine Wellenlänge gegeneinander verschobener Schwingungen ist gegeben durch

$$A = A_0 \cdot \sin 2\pi\, t/T \cdot e^{-\delta t}, \qquad (22)$$

worin A_0 Amplitude, A Elongation und δ Dämpfungsziffer bedeuten. Steht die Richtung der Fortpflanzung genau senkrecht auf der Ebene der Strömungsrichtung, dann ist $\cos 90 = 0$ und $\sin 90 = 1$ oder

$$e^{-\delta t} = e^{i \cdot 2\pi t/T} \qquad (23)$$

und daraus

$$i \cdot 2\pi/T = -\delta. \qquad (24)$$

Ist die Dämpfung aperiodisch, dann wird aus Formel (21)

$$\mathrm{ch}\, \delta t - \mathrm{sh}\, \delta t = e^{-\delta t}, \qquad (25)$$

d. h. wir erhalten nicht eine periodische (hörbare) Schwingung, sondern eine unperiodische (unhörbare) Hyperbelschwingung, deren Maximalamplitude und Wellenlänge beiderseits im Unendlichen liegen. Darum darf auch $A/A_0 = \infty/\infty = 1$ gesetzt werden, wie aus (23) hervorgeht. Diese Verhältnisse machen es schwierig, derartige Reibungsschwingungen (Scherwellen) direkt nachzuweisen. Wir sehen daraus, daß die Moleküle auch bei der laminaren Strömung die Lamelle grundsätzlich verlassen können. Nur so wird verständlich, wieso auch in einer laminaren Strömung noch senkrecht zur Ebene der Tangentialverformung eine Diffusion denkbar ist, die zweifellos auch statthatt. (Denn man kann durch Strömungsfelder die Diffusion nicht verhindern.) Die innere Reibung ist daher im wesentlichen durch die Asymmetrie der Potentialkurve bedingt. Sie verursacht die Dämpfung der Scherungswellen, die im wesentlichen die innere Reibung darstellt. Dies gilt zunächst nur für reine Flüssigkeiten. Ist die Flüssigkeit nicht rein, d. h. liegen in ihr Moleküle verschiedener Größe vor, dann ist die Dämpfung nicht mehr aperiodisch (da es sich nicht mehr um ballistische Pendelbewegungen handelt), sondern die Amplitude klingt erst nach mehreren Schwingungen ab. Die Dämpfungsziffer ist kleiner, ihr Reziprokwert, die Relaxationsdauer, wird länger. Dies führt zu einer merklichen Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit und dem Geschwindigkeitsgefälle. Erstere wurde an anderer Stelle behandelt[4]), letztere führt zu den sogenannten Fließkurven.

Abschnitt d: Die Fließkurve.

Um zu geeigneten Beziehungen zu gelangen, die diesen Erscheinungskomplex wiedergeben, gehen wir aus von der Maxwellschen Spannungs-

[4]) Kolloid-Z. **84**, 169 (1938).

gleichung

$$dF/dt = F \cdot ds/dt - F/\tau. \quad (26)$$

Dazu ist es wichtig, sich zu vergegenwärtigen, daß reale Systeme eine Struktur haben und mithin nicht beliebig teilbar sind, d. h. zur Molekülzerlegung 100- bis 1000fach höhere Energiebeträge nötig sind, als zur Verschiebung der Moleküle gegeneinander. Diese letzten mechanisch teilbaren Einheiten werden sich daher als starre Schichten gegenüber ihrer Gleitebene verhalten. Da wir die Dicke derselben nicht kennen, ist es zweckmäßig, diese ebenso auf die Längeneinheit zu beziehen, wie dies bei der Oberflächenspannung aus gleichen Gründen geschieht. Die in die Maxwellsche Spannungsgleichung eingehenden Scherspannungen haben daher die Dimension dyn/cm im Gegensatze zu den Tangentialdrucken in der Newtonschen Definitionsgleichung, die die Dimension eines Druckes, d. h. dyn/cm² aufweisen (siehe Fig. 5). Diesmal nehmen wir aber

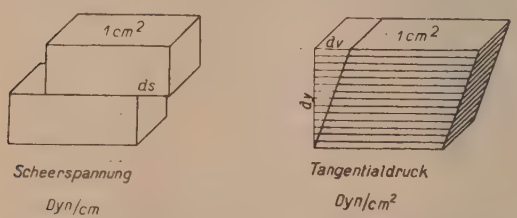


Fig. 5. Unterschied zwischen Tangentialdruck und Scheerspannung bei Extremalwerten der Schichtdicken.

nicht eine konstante Spannungsänderung an, sondern sehen u. a. vor, daß sich auch die Entspannungsgeschwindigkeit dF/dt ändern kann. Das ist der Fall während der Anlaufperiode bis zum Stationärwerden des Strömungszustandes. Wir schreiben daher die zweite Ableitung dieser Gleichung:

$$d^2F/dt^2 = E \cdot d^2S/dt^2 - dF/\tau^2. \quad (27)$$

Wir setzen daher an Stelle der nicht bestimmbaren, auf die Längeneinheit bezogenen Scherspannung den meßbaren, auf die Flächeneinheit bezogenen Tangentialdruck $dF = P \cdot dy$ und erhalten

$$dP \cdot dy/dt^2 = E \cdot dv/dt - P \cdot dv/\tau^2. \quad (28)$$

Setzt man ferner für $dy/dt = c$ die Phasengeschwindigkeit der Scherungswelle und für $dy/\tau = c'$ die Gruppengeschwindigkeit, dann erhalten wir

$$dP/dt = E \cdot dv/dy - Pc'/\tau c. \quad (29)$$

Integriert man jetzt für konstantes Geschwindigkeitsgefälle dv/dy, so ergibt sich

$$P = E\tau \cdot dv/dy + C \cdot e^{-tc'/\tau c} \quad (30)$$

eine Beziehung, die mit der Maxwellschen bis auf den Exponenten c'/c identisch ist. Daraus erhält man den Zeitparameter t

$$-t = \tau \cdot c/c' \cdot \ln (P - P_\infty)/(P_0 - P_\infty). \quad (31)$$

Daraus geht hervor, daß auch die Tangentialdrucke mit der Zeit abklingen wie die Scherspannungen und sich einem stationären Endwert nähern. Sie hängen jedoch zum Unterschiede von den Scherspannungen noch von der Dispersion ab, da nach Rayleigh

$$c' = c - \lambda \cdot dc/d\lambda \quad (32)$$

ist. Aus der Newtonschen Definitionsgleichung folgt, wenn man auch die Kraft im Anlaufszustande als Massenbeschleunigung auffaßt

$$-f \cdot \Delta y \cdot \varrho \cdot dv/dt = \eta \cdot f \cdot \Delta v/\Delta y \quad (33)$$

oder in zweiter Ableitung für den Anlaufszustand

$$-\Delta y \cdot \varrho \cdot d^2v/dt^2 = \eta \cdot \Delta^2 v/\Delta y \cdot \tau. \quad (34)$$

Setzt man für $\Delta v/\Delta y = D$ das Geschwindigkeitsgefälle und $dy/dt = c$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, so erhält man

$$\int dD/\Delta D = -\eta \cdot c/\varrho\tau \cdot \int dt \cdot \Delta y \quad (35)$$

und daraus den Zeitparameter

$$-t = \varrho \Delta y \tau/E c \cdot \ln (D - D_\infty)/(D_0 - D_\infty) \quad (36)$$

oder nach Substitution der beiden Zeitparameter (31) und (36) und für $E/\varrho = c'^2$

$$\ln (D - D_\infty)/(D_0 - D_\infty) = c^2/c'^2 \cdot \ln (P - P_\infty)/(P_0 - P_\infty) \quad (37)$$

Setzt man nun noch für $c^2/c'^2 = dy/dS$, dann erhält man

$$\ln (D - D_\infty)/(D_0 - D_\infty) = dy/dS \cdot \ln (P - P_\infty)/(P_0 - P_\infty) \quad (38)$$

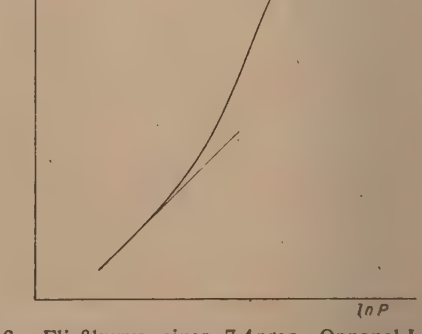


Fig. 6. Fließkurve einer 7,4proz. Oppanol-Lösung in Dekalin nach Philippoff in log-Koordinaten.

die allgemeine Gleichung der Fließkurve. Sie liefert je nach den Werten, die man für D_0, D_∞, P_0, P_∞ und dy/dS folgende sechs Gleichungen mit den zugehörigen Diagrammen. Alle Kurvenarten (nicht alle Stoffe) können in geeignet dimensionierten Apparaten „Spreizung" zeigen, d. h. sich von den Apparatdimensionen abhängig erweisen. Die drei oberen Kurven (Fig. 7) sind solche mit Fließfestigkeit, also feste Körper, während die unteren drei echte Flüssigkeiten sind und keine Fließgrenze aufweisen. Sämtliche entsprechen laminaren Strömungen[5]).

Tabelle II.

Nr.	Fließart	Näherungsgleichung	Stromprofil
1	quasiplastisch	$D/D_0 = \left[\frac{P-P_\infty}{P_0-P_\infty}\right]^{>1}$	verzerrte Kettenlinie
2	rein plastisch	$D/D_0 = (P-P_\infty)/P_0-P$	Block
3	quasiplastisch	$D/D_0 = \left[\frac{P-P_\infty}{P_0-P_\infty}\right]^{<1}$	verzerrte Kettenlinie
4	strukturviskos	$D/D_0 = (P/P_0)^{>1}$	Kettenlinie
5	reinviskos	$D/D_0 = P/P_0$	Parabel
6	strukturviskos	$D/D_0 = (P/P_\infty)^{<1}$	Kettenlinie

Philippoff[6]) konnte zeigen (Fig. 6), daß man experimentell Turbulenz durch Wahl geeigneter Kapillardimensionen bis zu Geschwindigkeitsgefällen von $D = 10^6$ sec^{-1} vermeiden kann. So gelingt es, einen sehr großen Fließbereich mit mehreren Kapillardimensionen zu untersuchen, in dem ausschließlich laminare Strömung herrscht. Man erhält dann die typischen „S-Kurven", wenn man ln D gegen ln P aufträgt. Daraus ersieht man, daß dy/dS für sehr kleine und sehr große Tangentialdrucke = 1 wird, d. h. die Flüssigkeiten sich wie Newtonsche Flüssigkeiten verhalten. (Dies gilt nur für Substanzen, die keine Fließgrenze aufweisen.) Es ist zu beachten, daß dieser S-förmige Verlauf nur im logarithmischen System erhalten wird, im linearen System (Fig. 10) schrumpft bei kleinen Geschwindigkeitsgefällen die D-Skala soweit zusammen, daß man den

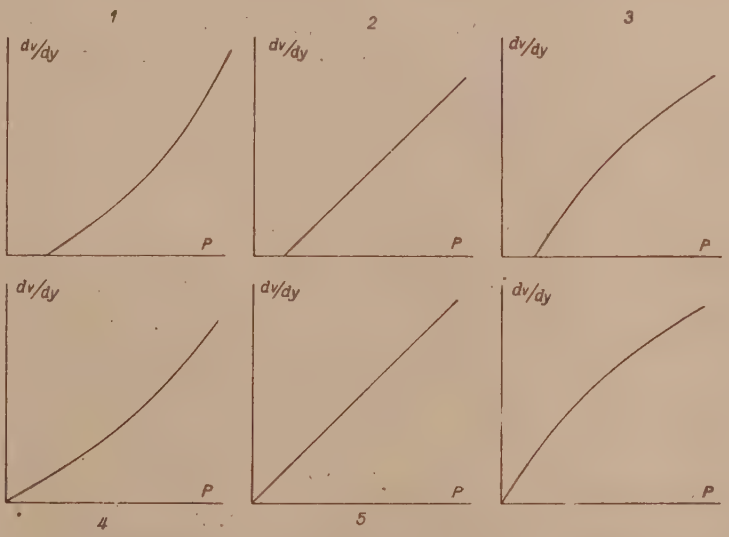


Fig. 7. Teilschnitte der Fließkurve in linearer Darstellung.

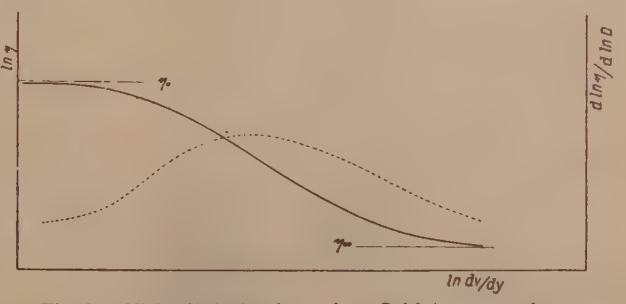


Fig. 8. Viskositätsabnahme im Gebiete anomaler Dispersion der Scherungswellen (log-Koordinaten).

[5]) Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden 1938), 10.

[6]) Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden 1942).

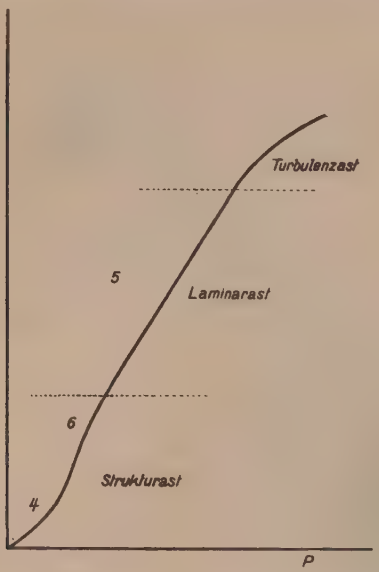


Fig. 9. Fließkurve in Linearkoordinaten.

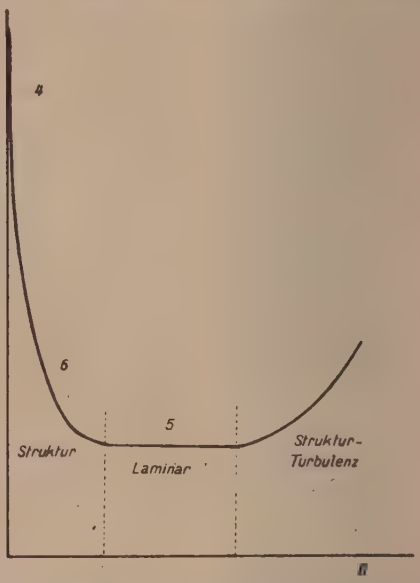


Fig. 10. Viskositätsänderung über Struktur, Laminar- und Turbulenzbereich (Linear-Koordinaten).

Eindruck bekommt, als stiege der Strömungswiderstand P (erforderlicher Tangentialdruck) und damit die Viskosität der Ruhe ständig an. In diesen Bereichen sind also die Viskositäten vom Geschwindigkeitsgefälle unabhängig. Trägt man $\ln \eta$ als Funktion von $\ln D$ auf, so erhält man Kurven, wie in Fig. 8 gezeigt. Diese sehen den anomalen Dispersionskurven in der Elektrodynamik weitgehend ähnlich. Auch hier hat $d \ln \eta / d \ln D$ ein Maximum bei D_m. Da

$$D_m = dv/dy = dS/dy\,\tau \qquad (39)$$

ist und dy/dS aus der Steilheit der Fließkurve (38) entnommen werden kann

$$d \ln D / d \ln P = dy/dS, \qquad (40)$$

ist die Relaxationsdauer bestimmbar:

$$\tau = d \ln D / d \ln P\, D_m \qquad (41)$$

Kennt man aber die Relaxationsdauer, so kann man auch die Scherelastizität nach der Maxwellschen Definitionsgleichung $\eta = E \cdot \tau$ bestimmen. Bei Kenntnis der Scherelastizität kann aber aus der Viskositätstemperaturfunktion (2) das Teilchengewicht bestimmt werden,

$$d \ln \eta / dT = \eta\, M / \tau\, \varrho\, RT^2 \qquad (42)$$

oder explizit die Teilchengröße

$$M = \frac{\varrho\, RT^2 \cdot d \ln \eta \cdot d \ln D}{\eta\, D_m\, dT\, d \ln P}, \qquad (43)$$

d. h. das Teilchengewicht ist um so größer, je steiler die Fließkurve und die Viskositätstemperaturkurve verläuft. Es ist um so geringer, bei je höheren Fließgeschwindigkeiten D_m die anomale Dispersion auftritt. Wie man sieht, geht die Formel (43) für

$$\frac{d \ln \eta \cdot d \ln D}{dT \cdot d \ln P \cdot D_m} = \tau \qquad (44)$$

über in die Beziehung von Debye[7]) mit dem Unterschiede, daß hier keine speziellen Annahmen über die Form der Moleküle (z. B. Kugel) gemacht wurden. Diese Beziehung hat daher allgemeinere Gültigkeit, ist experimentell aber nur für hochpolymere Lösungen zugänglich, bei denen das Dispersionsmaximum im Bereiche meßbarer Geschwindigkeitsgefälle liegt. Bei grob dispersen Suspensionen oder hochviskosen Substanzen kann die Relaxationsdauer aus der Viskositätszeitkurve bestimmt werden. Dieses Gebiet der anomalen Dispersion, das gleichzeitig ein Gebiet maximaler Absorption mechanischer Energie ist, hat insofern Bedeutung, als sich daraus das Newtonsche Widerstandsgesetz herleiten läßt.

Setzt man in der Newtonschen Definitionsgleichung $P = \eta \cdot dv/dy \cdot f$, $dy/dt = c$, $ds/dt = v$, so ist

$$P = \frac{\eta \cdot v \cdot dv \cdot f}{c \cdot ds} \qquad (45)$$

oder wegen $dy/ds = d \ln D / d \ln P$

$$P = \frac{\eta \cdot v \cdot dv \cdot f \cdot d \ln D}{c^2 \cdot dt \cdot d \ln P} \qquad (46)$$

[7]) Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929).

oder, wenn man für $c^2 = E/\varrho$ setzt, nach Integration

$$P = \frac{\varrho \cdot v^2 \cdot f \cdot d \ln D}{2 \cdot \ln (\tau - \tau_\infty)/(\tau_0 - \tau_\infty) \cdot d \ln P} \quad (47)$$

oder für

$$\frac{d \ln D / d \ln P}{\ln (\tau - \tau_\infty)/(\tau_0 - \tau_\infty)} = C \quad (48)$$

wird

$$P = \frac{C \cdot \varrho \cdot v^2 \cdot f}{2}, \quad (49)$$

d. h. das Newtonsche Widerstandsgesetz läßt sich aus der Newtonschen Definitionsgleichung für die Viskosität ableiten. Als Konstante C ergibt sich aber ein Wert, der nicht, wie nach Newton zu erwarten wäre, konstant ist, sondern von der Struktur der Flüssigkeit abhängt, was in der Tat auch immer wieder gefunden wird. Eine Variabilität von C ist allerdings erst in sehr weiten Fließbereichen zu erwarten. Man ersieht, daß die Widerstandskonstante C um so größer ist, je steiler die Fließkurve verläuft. Aber auch für Newtonsche Flüssigkeiten ist C noch stark vom Spektrum der Relaxationszeiten abhängig. Je mehr die Relaxationsdauer zwischen Ruhe und Bewegung sich unterscheidet, desto größer ist auch die Widerstandskonstante. Beide Erkenntnisse haben richtig ausgewertet erhebliche Bedeutung für die Strömungsforschung.

Man sieht daraus, daß die Widerstandswerte der Strömung auch hier wieder von der Struktur des Kontinuums abhängen. Das Gebiet der Dispersion mechanischer Scherungswellen ist daher von nicht geringerer Bedeutung als das entsprechende Analogon der anomalen Dispersion elektrischer Wellen (Änderung der Dielektrizitätskonstante) in der Elektrodynamik. Insbesondere scheint es berufen zu sein, einiges Licht auf die rätselhaften Erscheinungen der verschiedenen Bewegungswiderstände in verschiedenen Strömungsbereichen zu werfen. Es liegt nun nahe, auch für Molargewichtsbestimmungen bei hochpolymeren Substanzen die Größe η_∞, das ist die Viskosität bei unendlich hohem Tangentialdruck, zugrunde zu legen. In diesem Zustande ist das Molekül ausgerichtet und daher wie eine gespannte Saite oder Membrane wieder starr und elastisch. In einem solchen Zustande sind daher die Gesetze der Energieverteilung und damit der kinetischen Wärmetheorie besser erfüllt als in unstarrem Zustande. Eine solche Behandlung des Problems steht jedoch noch aus. Allenfalls ist die mechanische Ausrichtung die schonendste Behandlung, die an einem Molekül vorgenommen werden kann. Es bedarf schon ganz erheblicher Tangentialdrucke, bevor die hierbei freiwerdende Reibungswärme fühlbar wird. Sie wird in der Regel unter derjenigen Wärmetönung liegen, die bei der Auflösung in Erscheinung tritt. Somit ist die mechanische Zerteilung normalerweise auch schonender als die Auflösung. Wird aber auch hierdurch schon das Molekül abgebaut, dann ist man an einem Punkt angelangt, wo nicht nur die Bestimmung der Molekülgröße experimentell aussichtslos ist, sondern der Makromolekülbegriff selbst problematisch wird.

Abschnitt e: Die untere Teilbarkeitsgrenze ist die obere Molargewichtsgrenze.

Wie aus den Tabellen der Arbeit VI hervorgeht, ist die Additivität der Gruppenkohäsionen bis zu 3 Proz. genau erfüllt. Der Wert für eine CH_2-Gruppe beträgt etwa 165 cal und ist mithin etwa 10mal kleiner als derjenige, welcher aus der Verdampfungswärme errechnet werden kann. Fügt man fortgesetzt solche Gruppen durch Polymerisation aneinander, dann gelangt man schließlich zu einer Molekülgröße, bei der die Summe aller Gruppenkohäsionen gleich oder größer ist als die einer normalen C—C-Valenz, deren Wert für die aliphatische Bindung 70000 cal beträgt. Bei günstiger Lagerung der Moleküle, etwa wie in der Fig. 11 gezeigt wird, wo ein Molekül zwischen vier gleichgroßen Isomeren wie eingeklemmt liegt, kann bei Beanspruchung auf Zug unter Umständen nicht Molekül an Molekül abgleiten, sondern die Valenz gelöst werden. Die untere Grenze der mechanischen Beständigkeit ergibt sich also auch hier zu etwa $(4 \cdot 14 \cdot 70000)$ dividiert durch $165 = 23800$, wie bei den Betrachtungen über die Dampfdichte. Bei Molekülen mit höheren Gruppenkohäsionen und schwächeren Valenzen liegt die Grenze noch tiefer. Das soll natürlich nicht heißen, daß Molekülgrößen über dieser Grenze nicht möglich sind, sondern nur, daß sie unter dieser Grenze unbedingt mechanisch beständig sind. Inwieweit sie auch über dieser Grenze noch mechanisch beständig sind, hängt von der Art und Höhe der Beanspruchung ab. Daß hierzu die Kräfte, die uns zur Verfügung stehen, weithin ausreichen, beweist die Tatsache, daß Diamant,

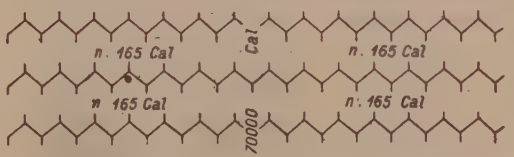


Fig. 11. Untere mechanische Beständigkeitsgrenze von Molekülen (Bedingung: Summe aller Gruppenkohäsionen gleich oder größer als die schwächste Valenz).

der echte Kohlenstoffbindungen enthält, pulverisierbar ist. So wie sich bei einem festgedrillten Seil mit hinreichender Zugbeanspruchung nicht die Fäden aus dem Geflecht ziehen lassen, sondern zerreißen, so können auch Makromoleküle zerrissen werden, wenn ihre Molarkohäsionen gleich oder größer sind als die schwächste im Molekülverband vorliegende Valenz. Dies verstößt aber gegen die klassische Definition des physikalischen Molekülbegriffes, wonach das Molekül die letzte mechanisch teilbare Einheit und mithin alleiniger Träger aller physikalischen Eigenschaften sein soll. Es ist nun allerdings denkbar, daß bei den äußerst behutsam verlaufenden biochemischen Reaktionen des natürlichen Wachstums sich solche mechanisch unbeständige Moleküle theoretisch unbegrenzter Länge bilden, die bei Beanspruchung unter ihrer Festigkeitsgrenze auch haltbar sind. So würde sich die hohe Festigkeit der natürlichen Faserstoffe sehr gut erklären lassen. Allein die Existenz solcher Moleküle wäre eine durchaus akzidentelle[8]), d. h. von äußeren Zufällen abhängige, im Gegensatze zur Existenz der Mikromoleküle, die autonom, d. h. durch keine noch so hohe mechanische Beanspruchung von außen her in ihrer Größe beeinflußt werden kann. Es ist daher wenig sinnvoll, vom „Molargewicht" nativer Substanzen zu sprechen, ebenso wenig wie man vom Molargewicht des kristallisierten Diamants, des geschichteten Graphits oder faserigen Asbestes spricht. Geht man nämlich daran, das Molargewicht wirklich zu bestimmen, dann ist eine mechanische Zerteilung unerläßlich. Dadurch zerfällt aber die Substanz bis in die Teilchengröße, von der ab sie wieder mechanisch beständig ist. Unterhalb der unteren kritischen Temperatur, wo es kein Fließen mehr gibt, ist eine Abgrenzung gegeneinander beweglicher Einheiten überhaupt nicht möglich. Will man daher die klassische Definition des physikalischen Molekülbegriffes nicht ändern, dann wird man für die lebende Substanz neue, zweckmäßigere Begriffe einführen, die die Eigenart dieses Zustandes besser charakterisieren als durch Gleichgewichte, die hier nicht vorliegen. Die Reaktionszeiten kolloidchemischer Reaktionen sind in der Regel so lang gegenüber unseren Beobachtungszeiten, daß diese sich innerhalb der uns zur Verfügung stehenden Zeit nur als quasistationäre Vorgänge kundgeben. Letztere führen aber stets auf Exponentialfunktionen der Zeit vom Typus der Wachstumsgesetze, und was wir beobachten, ist ein anscheinend stetiges Entstehen und Vergehen. Vielleicht ist es gerade das Kennzeichen des Lebendigen, daß es nur in dieser beliebig hochpolymeren und daher vergänglichen Form lebendig ist, während es, einmal unter die Grenze mechanischer Teilbarkeit aufgelöst, beständig wird und nie wieder zum Leben erwacht.

[8]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 100, 2 (1942).

Zusammenfassung.

1. Durch Verknüpfung der Maxwellschen Spannungsgleichung mit dem Fickschen Diffusionsgesetz kann eine Viskositäts-Konzentrationsfunktion abgeleitet werden, aus der hervorgeht, daß die Scherelastizität mit der Konzentration sich proportional der Eigenviskosität des gelösten Stoffes um so mehr ändert, je kleiner das Molgewicht des Lösemittels ist.

2. Es wird gezeigt, daß Makromoleküle unstarr sind, was die Bestimmung des Molargewichtes nach kinetischen Ansätzen prinzipiell erschwert.

3. Eine Bestimmung der Teilchengröße (inkl. Lösemittelanhang) ist jedoch aus der Fließkurve und Viskositätstemperaturfunktion auch ohne apriori-Kenntnis der Form der Moleküle möglich.

4. Es wird gezeigt, daß es eine untere mechanische Beständigkeitsgrenze der Moleküle gibt. Demnach können Makromoleküle, deren Molarkohäsion größer ist als die schwächste im Molekülverband vorliegende Valenz, bei günstiger Lagerung zerrissen werden.

5. Es ist daher nicht zweckmäßig, vom „Molargewicht" nativer Substanzen zu sprechen, dessen Größe durchaus akzidentell ist.

* * *

Ich möchte die Gelegenheit wahrnehmen, um auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für das fördernde Interesse und die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut meinen herzlichen Dank auszusprechen. Dem Auslandsamt der Dozentenschaft danke ich für die Einladung zu dieser Studienreise und dem VDA. sowie der Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Beihilfe.

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität Bukarest, Rumänien.

Refraktometrische Untersuchungen an drei Systemen aus Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat.

Von G. Spacu und E. Popper (Bukarest, Rumänien).

(Eingegangen am 4. Februar 1943)

Im Zusammenhang mit unseren früheren Untersuchungen[1]) haben wir auf refraktometrischem Wege und unter Berücksichtigung des von Job aufgestellten Prinzips der stetigen Veränderungen[2]) die Bildung und die Existenz der Komplexverbindungen verfolgt, welche zwischen Aluminiumnitrat und einigen Natriumsalzen organischer Säuren in wässeriger Lösung sich bilden.

Es ist schon lange bekannt, daß die Fällung von Al-Ionen in wässerigen Lösungen durch Ammoniak oder OH-Ionen in Anwesenheit verschiedener organischer Verbindungen, insbesondere solcher mit viel OH-Gruppen, ausbleibt. Dieser Befund hat längst verschiedene Forscher veranlaßt, sich um eine Aufklärung der sich bildenden Verbindungen und ihrer Konstitution zu bemühen. So haben Hanus und Quadrat[3]) die Verbindung, welche beim Versetzen eines Aluminiumsalzes in wässeriger Lösung mit Ammoniumtartrat entsteht, dargestellt und auch analysiert. Das Ergebnis war das molare Verhältnis: 1 Al:1 Ammoniumtartrat.

Ihre experimentellen Untersuchungen mit verschiedenen organischen Salzen haben sie auch zu der Feststellung geführt, daß im allgemeinen solche organische Verbindungen mit Al-Ionen beständige Komplexverbindungen bilden, welche neben OH-Gruppen wenigstens noch zwei COOH-Gruppen im Molekül enthalten. Diese Komplexverbindungen sollen bei Substanzen, die nur je eine OH-Gruppe und eine COOH-Gruppe enthalten, fehlen und in geringerem Maße bei denen mit drei oder zwei OH-Gruppen neben einer COOH-Gruppe auftreten.

Für die Kombination von Al-Ionen und Ammoniumazetat sind dagegen, wenn man auch in Analogie mit Fe- und Cr-Ionen die wahrscheinliche Bildung einer Komplexverbindung annehmen darf, bis heute keine Untersuchungen angestellt worden, die Beweise dafür gebracht hätten.

In unserer vorliegenden Untersuchung haben wir das Vorhandensein einer Reihe von Verbindungen höherer Ordnung in wässerigen Lösungen von Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat und -zitrat beweisen können.

Die Arbeitsmethoden und die Apparatur waren dieselben, die wir in unseren früheren Arbeiten benutzt haben. Die zu den verschiedenen Mischungen benutzten Salze waren mit „Garantieschein" versehene Präparate von der Firma E. Merck und von uns vorher sorgfältig analysiert. Als Lösungsmittel diente Leitfähigkeits-Wasser.

Wir geben in den folgenden Tabellen die experimentellen Ergebnisse für jeden Bestandteil allein und nachher diejenigen für die äquimolekularen und nichtmolekularen Mischungen dieser Bestandteile.

In diesen Tabellen bedeuten: C g-Proz. = die Salzkonzentration pro 100 g Lösung; $D_4^{22°}$ = die Dichte bei 22°, auf Vakuum bezogen; $N_D^{22°}$ = der Brechungsindex für Natriumlicht, in Wasser = 1,33280; $R_{sp.}$ = die spezifische Refraktion; RM = die molekulare Refraktion; $\lambda_D = 589\,m\mu$; $T = 22°$.

Tabelle I. Die experimentellen Ergebnisse für Natriumtartrat in Wasser ($C_4O_6H_4Na_2 \cdot 2\,H_2O$).

C g-Proz.	$N_{D\,exp.}^{22°}$	$D_4^{22°}$	$R_{sp.}$	RM [4])
20,63	1,36805	1,1506	0,1548	30,037
19,43	1,36592	1,1414	0,1544	29,956
19,33	1,36578	1,1408	0,1544	29,951
14,49	1,35731	1,1031	0,1541	29,904
13,53	1,35559	1,0958	0,1538	29,844
12,63	1,35399	1,0890	0,1535	29,788
11,42	1,35197	—	—	—
9,40	1,34857	1,0652	0,1530	29,687
9,22	1,34825	1,0637	0,1531	29,710

Die Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration kann im allgemeinen durch folgende Gleichung[5]) wiedergegeben werden:

$$(a) \quad N = Ac + Bc^2 + N_0,$$

in welcher c die Konzentration, N_0 der Brechungsindex des Wassers bedeuten und A, B zwei Konstanten sind.

[1]) G. Spacu und E. Popper, Bull. Soc. scient. Cluj **7**, 400; **8**, 5 (1934); Z. physik. Chem. Abt. B. **25**, 460 (1934); **30**, 113 (1935); **35**, 223 (1937); **41**, 112 (1938).

[2]) P. Job, Ann. Chim. **9**, 113 (1928).

[3]) Hanus und Quadrat, Z. anorg. allg. Chem. **63**, 34 (1909).

[4]) Le Blanc und Rohland, Z. physik. Chem. **19**, 269 (1896); M. R. 29,92 — 30,20.

[5]) G. Spacu, I. Murgulescu und E. Popper, Z. physik. Chem. Abt. B, **52**, 117—126 (1942).

Im Falle des Natriumtartrats haben A und B folgende Werte:

$$A = 164{,}2 \cdot 10^{-5}; \qquad B = 3{,}233 \cdot 10^{-6}.$$

Der Vergleich zwischen den nach der Gleichung (a) für N berechneten und den auf experimentellem Wege für jede Konzentration bestimmtem Werte zeigt nur sehr kleine Unterschiede, die von $-6 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ variieren.

Die obige Gleichung kann folglich geschrieben werden:

$$N = 1{,}33280 + 0{,}001642 \cdot c + 0{,}000003233 \cdot c^2.$$

Tabelle II. Die experimentellen Ergebnisse für Natriumzitrat in Wasser.

C g-Proz.	$N_{D\,exp.}^{22°}$	$D_4^{22°}$	$R_{sp.}$	RM [6])
26,86	1,38207	1,2041	0,15797	40,763
26,83	1,38198	1,2035	0,15815	40,808
10,87	1,35234	1,0776	0,15665	40,422

Die Kurve wurde weiter verfolgt.

Im Falle des Natriumzitrats erhalten die zwei Konstanten folgende Werte:

$$A = 177{,}57 \cdot 10^{-5}; \qquad B = 2{,}275 \cdot 10^{-6}$$

und die Gleichung (a) wird dann:

$$N = 1{,}33280 + 0{,}0017757 \cdot c + 0{,}000002275 \cdot c^2.$$

Die Unterschiede zwischen den nach dieser Gleichung berechneten Werten für N und den auf experimentellem Wege gefundenen sind wieder sehr klein ($+ 9{,}8 \cdot 10^{-5}$ bis $- 2{,}7 \cdot 10^{-5}$).

Tabelle III. Die experimentellen Ergebnisse für Natriumazetat in Wasser.

C g-Proz.	$N_{D\,exp.}^{22°}$	$D_4^{22°}$	$R_{sp.}$	RM [7])
15,94	1,35508	1,0815	0,17671	14,490
15,90	1,35499	1,0814	0,17933	14,705
7,88	1,34382	1,0388	0,17503	14,353

Die Kurve wurde weiter verfolgt.

Die zwei Konstanten haben in diesem Falle folgende Werte:

$$A = 140{,}07 \cdot 10^{-5} \text{ und } B = 0.$$

Die Gleichung ist also:

$$N = 1{,}33280 + 0{,}0014007 \cdot c.$$

Die experimentell gefundenen Werte für N zeigen gegenüber den berechneten Unterschiede, welche nur zwischen $+ 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ und $- 4{,}9 \cdot 10^{-5}$ variieren.

Tabelle IV. Die experimentellen Ergebnisse für Aluminiumnitrat $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ in Wasser.

C g-Proz.	$N_{D\,exp.}^{22°}$	$D_4^{22°}$	$R_{sp.}$	RM [8])
25,52	1,37980	1,2152	0,14455	30,787
22,42	1,37342	1,1849	0,14466	30,813
21,17	1,37095	1,1732	0,14465	30,812
21,07	1,37073	1,1720	0,14485	30,854
20,65	1,36998	1,1682	0,14472	30,825
18,06	1,36481	1,1448	0,14433	30,741
13,07	1,35529	1,1007	0,14402	30,675
8,96	1,34800	1,0666	0,14385	30,640

Die Kurve wurde weiter verfolgt.

Die Konstanten A und B haben folgende Werte:

$$A = 163 \cdot 10^{-5}; \qquad B = 7{,}654 \cdot 10^{-6}.$$

Die Gleichung wird also:

$$N = 1{,}33280 + 0{,}00163 \cdot c + 0{,}000007654 \cdot c^2.$$

Auch für diesen Fall sind die Unterschiede wieder nur sehr klein ($+ 10 \cdot 10^{-5}$ bis $- 9 \cdot 10^{-5}$).

Tabelle V. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von Natriumtartrat 19,424 Proz. und Aluminiumnitrat 21,170 Proz.

$x + y = 1$ ccm $\begin{matrix} x = \text{(Na-tartrat)} \\ y = \text{(Al-nitrat)} \end{matrix}$; $c_1 = 19{,}424$ Proz.; $c_2 = 21{,}170$ Proz.; $d_1 = 1{,}1414$; $d_2 = 1{,}1732$; $N_1 = 1{,}36592$ (Na-tartrat); $N_2 = 1{,}37095$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta \cdot 10^{-5}$
0,1	0,9	1,36916	1,37044	128
0,2	0,8	1,36718	1,36996	278
0,3	0,7	1,36530	1,36947	417
0,4	0,6	1,36351	1,36896	545
0,5	0,5	1,36173	1,36847	674
0,6	0,4	1,36017	1,36796	779 max.
0,65	0,35	1,35998	1,36771	773
0,7	0,3	1,36026	1,36747	721
0,8	0,2	1,36193	1,36694	501
0,9	0,1	1,36396	1,36644	248

Die Abweichungskurve dieser äquimolekularen Mischung zeigt ein Maximum für das Verhältnis 0,6 ccm Natriumtartrat zu 0,4 ccm Aluminiumnitrat, also für das Verhältnis 2 Al:3 Tartrat (Fig. 1).

[6]) Kohlrausch, Ann. Physik (N. F.) **4**, 30; Kannonikow, Z. prakt. Chem. (2) **31**, 356; Gladstone, Hilbert, Chem. Soc. **71**, 824 haben die molekulare Refraktion des Natriumzitrats im festen Zustand bestimmt.

[7]) Le Blanc und Rohland, Z. physik. Chem. **19**, 264 (1896); M. R. 14,57 — 14,68.

[8]) Limann, Z. physik. Chem. A **8**, 13 (1922); Heydweiller, Physik. Z. **26**, 533 (1925); M. R. 30, 22.

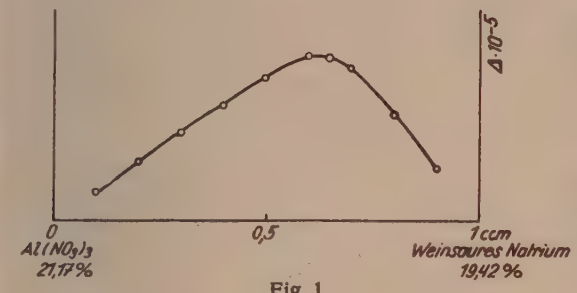


Fig. 1

Dies würde der Verbindung:

$$\left[Al_2\begin{matrix}(C_4O_6H_4)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]Na_2$$

entsprechen, deren Konstitution folgende sein muß:

$$Na\left[OOC\cdot(CHOH)_2\cdot COO{-}Al(OH){-}OOC{-}\right.$$
$$\left.\cdot(CHOH)_2{-}COO{-}Al(OH){-}OOC\cdot(CHOH)_2\cdot COO\right]Na.$$

Diese würde nach folgender Gleichung entstehen:

$$2\,Al(NO_3)_3 + 4\,C_4O_6H_4Na_2 + 2\,H_2O$$
$$= \left[Al_2\begin{matrix}(C_4O_6H_4)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]Na_2 + 6\,NO_3Na + C_4O_6H_6.$$

Tabelle VI. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von Natriumtartrat (19,33 Proz.) und Aluminiumnitrat (21,07 Proz.).

$x+y=2$ ccm $\begin{matrix}x=\text{(Na-tartrat)}\\y=\text{(Al-nitrat)}\end{matrix}$; $c_1=19{,}33$ Proz.; $c_2=21{,}07$ Proz.; $d_1=1{,}14078$; $d_2=1{,}17196$; $N_1=1{,}36578$ (Na-tartrat); $N_2=1{,}37073$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta\cdot10^{-5}$
0,1	1,9	1,36979	1,37047	68
0,2	1,8	1,36887	1,37025	138
0,3	1,7	1,36792	1,36999	207
0,4	1,6	1,36706	1,36976	270
0,5	1,5	1,36607	1,36951	344
0,6	1,4	1,36518	1,36926	408
0,7	1,3	1,36423	1,36902	479
0,8	1,2	1,36333	1,36877	544
0,9	1,1	1,36245	1,36853	608
1,0	1,0	1,36154	1,36828	674
1,1	0,9	1,36070	1,36803	733
1,2	0,8	1,35996	1,36778	782 max.
1,3	0,7	1,35975	1,36754	779
1,4	0,6	1,36008	1,36728	720
1,5	0,5	1,36087	1,36703	616
1,6	0,4	1,36177	1,36680	507
1,7	0,3	1,36282	1,36653	571
1,8	0,2	1,36376	1,36629	253
1,9	0,1	1,36480	1,36602	122

Eine zweite äquimolekulare Mischung bei ungefähr denselben Konzentrationen, aber bei einem konstanten Volumen von 2 ccm ausgeführt, um die Zahl der Bestimmungen von 10 auf 20 erhöhen zu können, führte uns zu demselben Ergebnis. Das Maximum liegt bei 1,2 ccm:0,8 ccm.

Diese Mischung, welche bei denselben molekularen Verhältnissen wie die obige ausgeführt wurde, führt uns zu einer Kurve, welche ein Maximum für das Verhältnis 1,2 ccm Natriumtartrat zu 0,8 ccm Aluminiumnitrat anzeigt, also derselben Verbindung entspricht (Fig. 2).

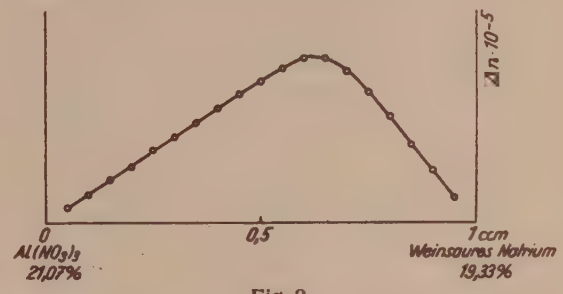


Fig. 2

Tabelle VII. Die experimentellen Ergebnisse für die nichtmolekulare Mischung von Natriumtartrat mit einem Überschuß von Aluminiumnitrat.

$x+y=1$ ccm $\begin{matrix}x=\text{(Na-tartrat)}\\y=\text{(Al-nitrat)}\end{matrix}$; $c_1=9{,}40$ Proz.; $c_2=21{,}07$ Proz.; $d_1=1{,}652$; $d_2=1{,}17196$; $N_1=1{,}34857$ (Na-tartrat); $N_2=1{,}37073$ (Alnitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta\cdot10^{-5}$
0,1	0,9	1,36798	1,36869	71
0,2	0,8	1,36507	1,36663	156
0,3	0,7	1,36226	1,36451	225
0,4	0,6	1,35945	1,36236	291
0,5	0,5	1,35663	1,36018	355
0,6	0,4	1,35377	1,35795	418
0,7	0,3	1,35086	1,35566	480
0,75	0,25	1,34968	1,35451	483 max.
0,8	0,2	1,34859	1,35335	476
0,9	0,1	1,34824	1,35099	275

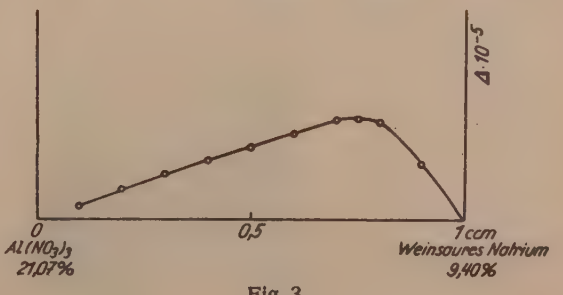


Fig. 3

Wie aus der Fig. 3 zu ersehen ist, zeigt die Abweichungskurve des Brechungsindex ein Maximum für das Verhältnis 0,75 ccm Natriumtartrat zu 0,25 ccm Aluminiumnitrat. Daraus folgt, daß auch diese nichtäquimolekulare Mischung die Bildung einer einzigen Verbindung angibt.

Tabelle VIII. Die experimentellen Ergebnisse für die nichtäquimolekulare Mischung von Natriumtartrat (im Überschuß) und Aluminiumnitrat.

$x+y=1$ ccm $\begin{matrix} x=\text{(Na-tartrat)} \\ y=\text{(Al-nitrat)} \end{matrix}$; $c_1=20{,}63$ Proz.; $c_2=8{,}96$ Proz.; $d_1=1{,}15056$; $d_2=1{,}0666$; $N_1=1{,}36805$ (Na-tartrat); $N_2=1{,}34800$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta \cdot 10^{-5}$
0,1	0,9	1,34874	1,35014	140
0,2	0,8	1,34934	1,35225	291
0,3	0,7	1,35000	1,35433	433
0,4	0,6	1,35124	1,35639	515 max.
0,5	0,5	1,35361	1,35841	480
0,6	0,4	1,35661	1,36039	378
0,7	0,3	1,35949	1,36235	286
0,8	0,2	1,36246	1,36427	181
0,9	0,1	1,36527	1,36618	91

Auch diese nichtmolekulare Mischung mit einem großen Überschuß von Natriumtartrat führt immer nur zu einer einzigen Verbindung, für das Verhältnis 0,4 ccm Natriumtartrat zu 0,6 ccm Aluminiumnitrat (Fig. 4).

Tabelle IX. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von Natriumzitrat ($C_6O_7H_5Na_3 \cdot 5^1/_2\, H_2O$) und Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3 \cdot 9\, H_2O$.

$x+y=1$ ccm $\begin{matrix} x=\text{(Na-zitrat)} \\ y=\text{(Al-nitrat)} \end{matrix}$; $c_1=26{,}828$ Proz.; $c_2=22{,}42$ Proz.; $d_1=1{,}20349$; $d_2=1{,}18492$; $N_1=1{,}38198$ (Na-zitrat); $N_2=1{,}37342$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta \cdot 10^{-5}$
0,1	0,9	1,37227	1,37432	205
0,2	0,8	1,37107	1,37516	409
0,3	0,7	1,36979	1,37604	625
0,4	0,6	1,36853	1,37687	834
0,5	0,5	1,36759	1,37773	1014
0,55	0,45	1,36732	1,37816	1084
0,6	0,4	1,36742	1,37859	1117 max.
0,7	0,3	1,37041	1,37945	904
0,8	0,2	1,37440	1,38030	590
0,9	0,1	1,37831	1,38114	283

Die Abweichungskurve der äquimolekularen Mischung zeigt die Bildung einer Verbindung; das

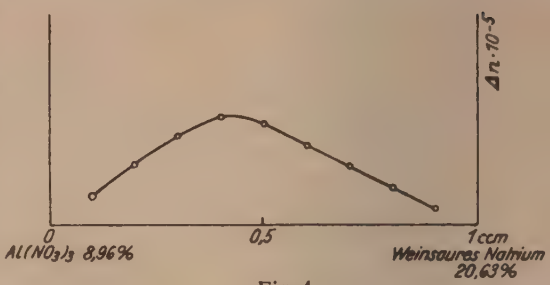


Fig. 4

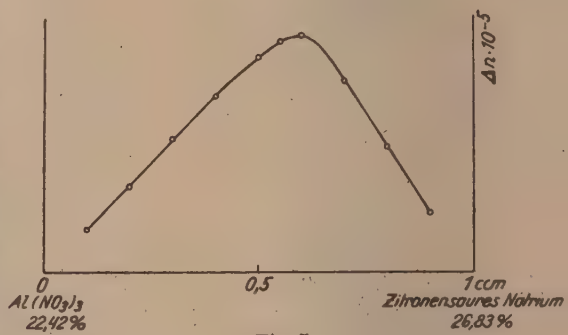


Fig. 5

Maximum ist für das Verhältnis 0,6 ccm Natriumzitrat zum 0,4 ccm Aluminiumnitrat, also für 2 Al:3 Zitrat (Fig. 5). Das würde einer von den zwei Verbindungen:

$$\left[Al_2(C_6O_7H_5)_3\right]Na_3 \quad \text{oder} \quad \left[Al\begin{matrix}(C_6O_7H_5)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]Na_5$$

entsprechen. Die letzte Formel würde der Verbindung mit weinsaurem Natrium

$$\left[Al\begin{matrix}(C_4O_6H_4)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]Na_3$$

ähnlich sein.

Diese würden laut folgenden Gleichungen entstehen:

$$2\,Al(NO_3)_3 + 3\,C_6O_7H_5Na_3 = Al_2(C_6O_7H_5)_2Na_3 + 6\,NaNO_3$$

oder

$$2\,Al(NO_3)_3 + 4\,C_6O_7H_5Na_3 + 2\,H_2O = \left[Al_2\begin{matrix}(C_6O_7H_5)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]Na_5 + 6\,NaNO_3 + C_6O_7H_7Na\,.$$

Aus der Synthese und der Analyse der aus einer Mischung von Aluminiumnitrat- und Natriumzitratlösungen erhaltenen Verbindungen könnte man schließen, welche von den zwei Formeln dieser entsprechen würde.

Die Abweichungskurve dieser nichtmolekularen Mischung zeigt wieder die Bildung einer einzigen Verbindung, für das Verhältnis 0,75 ccm Natriumzitrat zu 0.25 ccm Aluminiumnitrat.

Tabelle X. Die experimentellen Ergebnisse für die nichtmolekulare Mischung von Natriumzitrat (im Überschuß) und Aluminiumnitrat.

$x+y=1$ ccm $\begin{matrix}x=\text{(Na-zitrat)}\\y=\text{(Al-nitrat)}\end{matrix}$; $c_1 = 10{,}87$ Proz.; $c_2 = 22{,}42$ Proz.; $d_1 = 1{,}07756$; $d_2 = 1{,}18492$; $N_1 = 1{,}35234$ (Na-zitrat); $N_2 = 1{,}37342$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta \cdot 10^{-5}$
0,1	0,9	1,37060	1,37152	92
0,2	0,8	1,36772	1,36952	180
0,3	0,7	1,36474	1,36754	280
0,4	0,6	1,36179	1,36547	368
0,5	0,5	1,35885	1,36337	452
0,6	0,4	1,35599	1,36129	530
0,7	0,3	1,35306	1,35909	603
0,75	0,25	1,35176	1,35800	624 max.
0,8	0,2	1,35070	1,35689	619
0,85	0,15	1,35053	1,35577	524
0,9	0,1	1,35115	1,35464	349
0,95	0,05	1,35179	1,35340	161

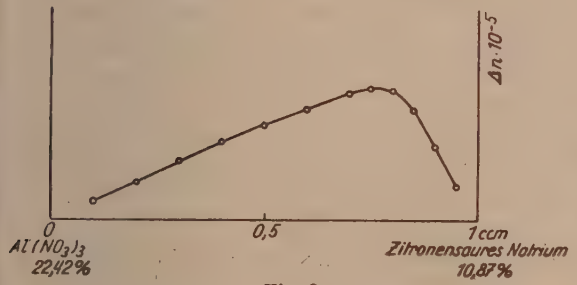


Fig. 6

Tabelle XI. Die experimentellen Ergebnisse für die nichtmolekulare Mischung von Natriumzitrat (im Überschuß) und Aluminiumnitrat.

$x+y=1$ ccm $\begin{matrix}x=\text{(Na-zitrat)}\\y=\text{(Al-nitrat)}\end{matrix}$; $c_1 = 26{,}86$ Proz.; $c_2 = 8{,}96$ Proz.; $d_1 = 1{,}20412$; $d_2 = 1{,}0666$; $N_1 = 1{,}38207$ (Na-zitrat); $N_2 = 1{,}34800$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta \cdot 10^{-5}$
0,1	0,9	1,34954	1,35180	226
0,2	0,8	1,35102	1,35550	448
0,3	0,7	1,35277	1,35911	634
0,4	0,6	1,35590	1,36263	673 max.
0,5	0,5	1,36035	1,36605	570
0,6	0,4	1,36489	1,36941	452
0,7	0,3	1,36946	1,37270	324
0,8	0,2	1,37398	1,37589	191
0,9	0,1	1,37830	1,37902	72

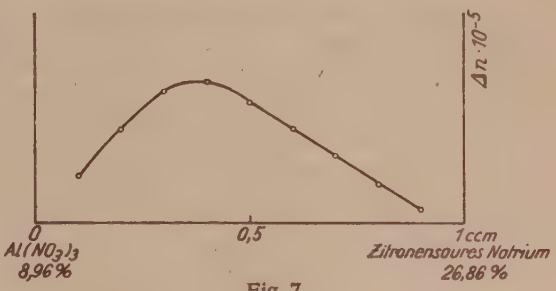


Fig. 7

Auch diese nichtmolekulare Mischung mit einem großen Überschuß von Natriumzitrat zeigt die Bildung einer einzigen Verbindung. Das Maximum der Abweichungskurve liegt bei dem Verhältnis von 0,4 ccm Natriumzitrat zu 0,6 ccm Aluminiumnitrat (Fig. 7).

Tabelle XII. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von Natriumazetat (CH_3—$COONa \cdot 3\,H_2O$) und Aluminiumnitrat.

$x+y=1$ ccm $\begin{matrix}x=\text{(Na-azetat)}\\y=\text{(Al-nitrat)}\end{matrix}$; $c_1 = 7{,}88$ Proz.; $c_2 = 20{,}65$ Proz.; $d_1 = 1{,}0388$; $d_2 = 1{,}16817$; $N_1 = 1{,}34382$ (Na-azetat); $N_2 = 1{,}36988$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta \cdot 10^{-5}$
0,1	0,9	1,36665	1,36754	89
0,2	0,8	1,36331	1,36514	183
0,3	0,7	1,36005	1,36270	265
0,4	0,6	1,35672	1,36018	346
0,5	0,5	1,35338	1,35761	423
0,6	0,4	1,35022	1,35498	476
0,7	0,3	1,34736	1,35229	493 max.
0,8	0,2	1,34544	1,34954	410
0,9	0,1	1,34455	1,34670	215

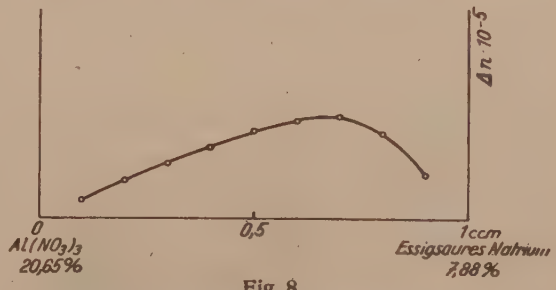


Fig. 8

Die Abweichungskurve dieser äquimolekularen Mischung zeigt ein Maximum für das Verhältnis 0,7 ccm Natriumazetat zu 0,3 ccm Aluminiumnitrat, also beim Verhältnis 3 Al : 7 Azetat (Fig. 8).

Dies würde einem mehrkernigen Komplex von der Zusammensetzung:

$$[Al_3(CH_3—COO)_6(OH)_2]O \cdot OC \cdot CH_3$$

entsprechen, welcher sich nach folgender Gleichung bilden muß:

$$3\,Al(NO_3)_3 + 9\,CH_3—COONa + 2\,H_2O = \left[Al_3\begin{matrix}(CH_3—COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] O \cdot OC—CH_3 + 2\,CH_3—COOH + 9\,NO_3Na.$$

Diese Komplexverbindung würde ganz ähnlich den bekannten beständigen Chrom- und Eisenverbindungen:

$$[Cr(CH_3—COO)_6(OH)_2]O \cdot OC \cdot CH_3\ ^{9})$$

$$[Fe(CH_3—COO)_6(OH)_2]O \cdot OC \cdot CH_3\ ^{10})$$

sein.

Tabelle XIII. Die experimentellen Ergebnisse für die nichtmolekulare Mischung von Natriumazetat (im Überschuß) und Aluminiumnitrat.

$x + y = 1$ ccm $\begin{matrix}x = \text{(Na-azetat)}\\y = \text{(Al-nitrat)}\end{matrix}$; $c_1 = 15{,}90$ Proz.; $c_2 = 8{,}96$ Proz.; $d_1 = 1{,}0814$; $d_2 = 1{,}0666$; $N_1 = 1{,}35499$ (Na-azetat); $N_2 = 1{,}34800$ (Al-nitrat).

x	y	N (gefund.)	N (berechn.)	$\Delta \cdot 10^{-5}$
0,1	0,9	1,34723	1,34871	148
0,2	0,8	1,34653	1,34942	289
0,3	0,7	1,34618	1,35013	395
0,4	0,6	1,34662	1,35083	421 max.
0,5	0,5	1,34783	1,35152	369
0,6	0,4	1,34924	1,35223	299
0,7	0,3	1,35068	1,35293	225
0,8	0,2	1,35213	1,35361	148
0,9	0,1	1,35357	1,35431	74

Auch diese nichtmolekulare Mischung mit einem Überschuß von Natriumazetat zeigt die Bildung nur einer einzigen Verbindung. Das

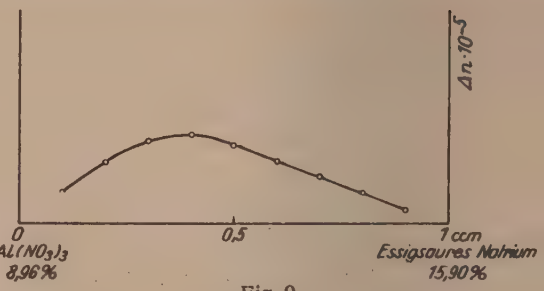


Fig. 9

Maximum der Abweichungskurve liegt bei dem Verhältnis 0,4 ccm Natriumazetat zu 0,6 ccm Aluminiumnitrat (Fig. 9).

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird auf refraktometrischem Wege folgendes bewiesen:

1. Beim Versetzen eines Aluminiumsalzes mit Natriumazetat im Überschuß bildet sich ein mehrkerniger Komplex von der Zusammensetzung:

$$[Al_3(CH_3—COO)_6(OH)_2]O \cdot OC \cdot CH_3,$$

welcher demjenigen von Chrom oder Eisen ganz ähnlich ist.

Der Bildung dieser Komplexverbindung ist das Ausbleiben der Fällung von Aluminiumhydroxyd durch OH-Ionen in der Kälte in Gegenwart von Natriumazetat zu verdanken.

2. Das bekannte Ausbleiben der Fällung von Aluminiumhydroxyd durch OH-Ionen in Gegenwart von neutralen weinsauren oder zitronensauren Alkalisalzen, wird durch die Bildung mehrkerniger Komplexe von der Zusammensetzung:

$$[Al_3(C_4O_6H_4)_3(OH)_3]Na_3 \text{ und } [Al_3(C_6O_7H_5)_3]Na_3 \text{ oder } [Al_3(C_6O_7H_5)_3(OH)_3]Na_6$$

erklärt.

Versuche, um auch auf synthetischem Wege die drei obigen mehrkernigen Komplexverbindungen im festen Zustande darzustellen und somit auch auf synthetischem und analytischem Wege den obigen Befund der refraktometrischen Ergebnisse zu beweisen, sind im Gange.

---

[9]) R. F. Weinland, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3236 (1908); A. Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3447 (1908).

[10]) R. F. Weinland und E. Gussmann, Z. anorg. allg. Chem. **66**, 157 (1910).

Aus der kolloidchemischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Gent, Belgien.

Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, II.*)

Beitrag zur Kenntnis des Ionenaustausches an lyophoben kolloiden Systemen.

Von E. O. K. Verstraete (Gent, Belgien). (Eingegangen am 6. Januar 1943)

Inhaltsverzeichnis.

1. Die quantitative Bestimmung des Ionenaustausches.
   A. Austausch zwischen H^+ und Li^+, Na^+ und K^+.
   B. Austausch zwischen H^+ und Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++} und Ba^{++}.
   C. Austausch zwischen H^+ und Al^{+++}.
   D. Austausch zwischen H^+ und Th^{++++}.
   E. Austausch zwischen H^+ und $Hexol^{6+}$.
   F. Die Wasserstoffionenkonzentration im Sol nach vollständiger Koagulation.
2. Der Antagonismus der Gegenionen.
   A. Der Einfluß des p_H auf den KoW.
   B. Der Antagonismus mit H^+ bei schneller Koagulation.
   C. Der Antagonismus mit Na^+.
   D. Der Einfluß der Reihenfolge der Kationen.
   E. Besprechung des Antagonismus.

Zusammenfassung.

Zur Einführung.

Nachdem wir in unserer ersten Mitteilung[1]) das Schwefelsol weitmöglichst charakterisiert und die Faktoren kennengelernt haben, die seine Stabilität beeinflussen, sind wir nunmehr imstande, in dem Fall, in dem ein einziger Elektrolyt in das Sol eingeführt wird, quantitativ den Ionenaustausch zu studieren. Daran anschließend untersuchen wir dann, ebenfalls quantitativ, den Ionenantagonismus, der auftritt, wenn zwei Elektrolyte in ein und dasselbe Sol gebracht werden.

1. Quantitative Bestimmung des Ionenaustausches.

Versetzt man ein Sol mit einem fremden Elektrolyt, dann tritt ein Austausch zwischen den Gegenionen ein. Lange Zeit war man der Meinung, daß der vollständige Austausch der im voraus anwesenden Gegenionen mit dem Beginn der Fällung des Sols übereinstimmen müßte. Später wurde jedoch bewiesen, daß das nicht notwendigerweise der Fall ist, weil die Fällung schon auftreten kann, bevor die Doppelschicht mit neuen Gegenionen besetzt ist; umgekehrt kann es aber auch vorkommen, daß das Sol noch nicht ausflockt, wenn der Austausch schon vollzogen ist [siehe unter A. E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt[1a])].

Wo der Ionenaustausch untersucht wurde, geschah dies in der Weise, daß man die Menge des fremden an den Mizellen beim Ausflockungspunkt gebundenen Kations bestimmte. Wir haben es für wichtig gehalten, das Problem des Austausches von einer anderen Seite aus zu betrachten, indem wir quantitativ die Änderung in der Zusammensetzung der Doppelschicht verfolgten, wenn äquivalente Mengen der einzelnen Kationen hinzugefügt wurden.

Es mußte sich hieraus ergeben, ob eine Beziehung besteht zwischen Ausflockungsvermögen und Verdrängungsfähigkeit (d. h. Grad des Austausches) eines Kations. Besteht eine derartige Korrelation, dann muß die Verdrängungsfähigkeit größer sein, je kleiner der KoW ist. Besteht die Korrelation nicht, dann sollte sich hieraus erweisen, daß die Ausflockung und der Austausch der Ionen (oder die „Adsorption" fremder Ionen) nicht parallel verlaufen.

Zur Untersuchung wurde ein Selmi-Sol verwendet. Hier tritt bloß das H^+-Ion als Gegenion auf, wodurch das Problem beträchtlich vereinfacht wird, weil hier der Austausch verhältnismäßig leicht zu verfolgen sein wird. Die Zusammensetzung des gebrauchten Sols, deren Kenntnis natürlich von grundlegender Wichtigkeit ist, bei der quantitativen Bestimmung des Ionenaustausches wird ausführlich angegeben.

Arbeitsmethode. Man könnte zur quantitativen Verfolgung der Kationadsorption den Niederschlag analysieren. Eine derartige Analyse macht jedoch viel Schwierigkeit, weil der Fehlerfaktor sehr groß und die analytisch zu bestimmende Kationmenge immer sehr gering ist. In unserem Fall haben wir diese Schwierigkeit auf einfache Weise umgehen können, indem wir die Säureäquivalente des Sols und des Ultrafiltrats vor und nach dem Zusatz des fremden Elektrolyten bestimmten. Aus der Differenz zwischen beiden Werten ergibt sich jedesmal das Säureäquivalent der Mizelle (d. h. die gesamte Menge der Wasserstoffionen, die in einem Liter Sol an den Mizellen gebunden sind). Wurden nun Wasserstoffionen von anderen Kationen aus der Doppelschicht verdrängt, dann sind diese einfach in das Dispersionsmittel übergegangen, und eine entsprechende Menge muß dann mehr im Ultrafiltrat zurückgefunden werden.

*) Deutsch bearbeitet von H. Peter (Leipzig).

[1]) E. O. K. Verstraete, Kolloid-Z. **102**, 251 (1943).

[1a]) E. J. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physik. Chem., Abt. A. **167**, 312 (1934).

Zur Ultrafiltration wurden ein Cellomembran- und ein Bechhold-Filter verwendet; die Membran wurde erst durch Durchsaugen von 50 cm³ Sol, zur Vermeidung einer nachträglichen Adsorption, gesättigt. Das Ultrafiltrat der Proben wurde jedesmal sorgfältig aufgefangen, der Porzellantrichter und die untere Seite der Membran wurden mit Wasser nachgespült, das dann mit dem Ultrafiltrat vereint wurde.

Sol und Ultrafiltrat wurden potentiometrisch mit N/100 NaOH (Mikrobürette) unter ständigem Umrühren titriert. Die Versuchsausführung war die gleiche wie die bereits beschriebene.

Zur Bestimmung wurden jedesmal 5 cm³ Sol + a < 5 cm³ Elektrolyt + (5 — a) cm³ Wasser verwendet.

Das Sol wurde auf seine Alterung kontrolliert; deswegen ist es möglich, daß die in den Tabellen zusammengefaßten Daten für Blankoproben auf Sol und Ultrafiltrat nicht immer gleich sind.

Verwendetes Sol: Das Selmi-Sol wurde wie üblich aus H_2S und SO_2 bereitet und sofort fünf Tage lang elektrodialysiert. Weil der Säuregehalt dann aber noch zu groß für die beabsichtigten Proben war und eine weitgehende Alterung durch langwieriges Elektrodialysieren möglichst vermieden werden sollte, wurde das Sol durch Ultrafiltration konzentriert. Der auf dem Filter zurückgebliebene Schwefel wurde dann mit dreifach destilliertem Wasser aufgenommen, die Peptisation verlief glatt. Das neu erhaltene Sol wurde in geschlossenen Jenaer Erlenmeyern aufbewahrt.

Die Konzentration betrug 6,10 g S pro Liter.

Der Säuregrad des Sols wurde in der oben beschriebenen Weise potentiometrisch bestimmt. Bei dem hier verwendeten Sol fanden wir nun ausnahmsweise zwei Inflektionspunkte, und zwar für 1,24 und 1,42 Mäq. NaOH pro Liter Sol. Wie wir in unserer ersten Arbeit schrieben, zeigt eine Polythionsäure bei der Titration stets einen einzigen Inflektionspunkt; es müssen hier also zwei Säuren vorhanden sein. Als Säuren dürften auftreten: die einzelnen Polythionsäuren und Schwefelwasserstoff.

Zur Analyse des Sols wurden die von Kurtenacker (loc. cit., S. 118) erwähnten Reaktionen angewendet. Weil die beiden Säuren im Sol und im Ultrafiltrat auftraten, waren die Reaktionen am einfachsten im farblosen, hellen Filtrat vorzunehmen. Zusammenfassend ergab sich hierbei folgendes:

Bei Zusatz von

$AgNO_3$: nach kurzer Zeit brauner, dann schwarzer Niederschlag von Ag_2S: deutet auf Polythionsäuren.

$AuCl_3$: nach kurzer Zeit brauner, dann schwarzer Niederschlag: deutet auf Polythionsäuren.

Jodlösung: sofort gelb, also keine reduzierenden Stoffe anwesend.

NH_4OH gekocht und anschließend neutralisiert entfärbt die Jodlösung: jetzt Thiosulfat anwesend, durch Zersetzung der Polythionsäuren entstanden.

$Hg_2(NO_2)_2$: gelber Niederschlag: keine Trithionsäure, sonst wäre der Niederschlag erst schwarz gewesen.

$Hg(CN)_2$: nach Kochen mit etwas Ammoniak feiner gelber Niederschlag: Pentathionsäure vorhanden.

NH_4OH, kalt: Lösung bleibt klar: keine Hexathionsäure.

$Pb(CH_3CO_2)_2$: keine Schwarzfärbung, also kein oder nur spurweise H_2S.

$Fe(CN)_5NONa_2$ (Nitroprussitnatrium): keine Rotfärbung, kein H_2S.

Dimethylparaphenylendiaminsulfat + $FeCl_3$ (Fischer-Reaktion): weder Blau- noch Rotfärbung, daher auch keine Spuren von H_2S vorhanden.

Es konnte also bloß Pentathionsäure aufgefunden werden, als zweite Säure blieb die Möglichkeit der Tetrathionsäure, die in der Tat neben Pentathionsäure nicht nachweisbar ist. Wir führten daher noch die folgende Kontrolle aus:

Das Sol wurde wie üblich mit Ammoniak gekocht, angesäuert und jodometrisch titriert. Verbraucht wurden 3,62 Mäq. Jod/Liter. Bei der Säuretitration hatten wir, wie gesagt, 2,64 und (2,88—2,64) = 0,24 Mäq. NaOH/Liter verbraucht, entsprechend 1,32 und 0,12 mMol Polythionsäure. Nehmen wir an, daß die erste und größte Menge auf Pentathionsäure, die zweite auf Tetrathionsäure zurückzuführen ist, dann stimmen die Werte überein mit 1,32 · 5:2 und 0,12 · 7:2 mMol Thiosulfat, es ist insgesamt 3,56 mMol Thiosulfat oder 3,56 Mäq. Jod pro Liter. Die gute Übereinstimmung zwischen den Werten 3,62 und 3,56 gestattet uns, auf die Anwesenheit von Penta- und Tetrathionsäure zu schließen. Da beide Säuren sich gleich verhalten, werden hierdurch keine Schwierigkeiten beim Ionenaustausch auftreten.

Das verwendete Sol war aschefrei, die Teilchengröße betrug gemittelt 0,19 μ.

Da zur Neutralisation pro Liter Sol 2,88 Mäq. NaOH und pro Liter Ultrafiltrat 1,42 Mäq. notwendig waren, wußten wir auch durch Differenz, wieviel Wasserstoff an den Mizellen gebunden

und deshalb austauschbar war, d. h. wieviel Äquivalente Elektrolyt mindestens angewandt werden müßten, um alle gebundenen Gegenionen (hier H^+) auszutauschen. Im Anfang waren das hier also 2,88 — 1,42 = Mäq. Für jeden untersuchten Elektrolyten haben wir jedesmal den Austausch bei zunehmenden Elektrolytkonzentrationen kontrolliert, ohne jedoch wesentlich von der theoretisch notwendigen Menge abzuweichen.

Nacn Mischung von Sol und Elektrolyt blieben die Lösungen drei Stunden stehen, bevor sie ultrafiltriert wurden. Nach dieser Zeit hatte sich das Gleichgewicht eingestellt, wie aus dem Vergleich der Tabelle I und II (nach 3 und nach 20 Stunden Stehen) hervorgeht.

In den betreffenden Tabellen haben wir jedesmal (horizontal) als erste Werte die Säuremenge im Sol und im Ultrafiltrat, bevor das fremde Elektrolyt hinzugefügt wurde, eingetragen.

Die zweite Kolumne enthält die verwendeten Elektrolytmengen, und daneben stehen die zur Neutralisation des Ultrafiltrats notwendigen NaOH-Mengen. Die Werte a) und b) beziehen sich auf die zwei vorhandenen Säuren. In Kolumne 4 sind die berechneten Mengen NaOH, die theoretisch verbraucht werden sollten, untergebracht; wo mehr Elektrolyt hinzugefügt wurde, als theoretisch zum Austausch notwendig war, sind diese „berechneten Mengen" natürlich den gesamten Mengen austauschbarer H^+-Ionen gleichzusetzen. In Spalte 5 ist dann schließlich $\Delta = 100 \cdot \frac{\text{ausgetauschte } H^+}{\text{berechnete Menge } H^+}$ eingetragen.

A. Austausch zwischen H^+ und den einwertigen Kationen.

a) mit KCl, nach 3stündigem Stehen ultrafiltriert.

Tabelle I. Austausch zwischen H^+ und K^+.

Lösung	Verwendetes KCl in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,64	—	—	—
		b) 2,88	—	—	—
Ultrafiltr.	0	a) 1,24	—	—	—
		b) 1,42	—	—	—
Ultrafiltr.	1,0	a) 1,88	2,24	64	—
		b) 2,08	2,42	66	—
„	2,0	a) 2,34	2,64	79	—
		b) 2,58	2,88	80	—
„	4,0	a) 2,10	2,64	61	Sol schwach trüb
		b) 2,40	2,88	67	
„	10,0	a) 2,16	2,64	65	Sol ausgeflockt
		b) 2,42	2,88	68	
„	5000	a) 2,56	2,64	94	Sol ausgeflockt
		b) 2,76	2,88	92	

Aus dieser Tabelle ergibt sich folgendes:

a) eine vollständige Verdrängung von H^+ durch K^+ tritt nicht ein.
b) die Verdrängung geht über ein Maximum und nimmt dann wieder ab, nur bei massaler Fällung ist die Verdrängung praktisch vollständig.
c) ein systematischer Ersatz der H^+-Ionen tritt nicht ein.

Weil wir bei der allgemeinen Analyse des Sols (1. Teil) KNO_3 statt KCl zur Koagulation anwendeten, wurden entsprechende Proben mit KNO_3 angestellt. Mit geringen Mengen waren die Resultate praktisch die gleichen wie mit KCl, bei vollständiger Fällung wurden bei der Titration des Ultrafiltrats als Werte 2,65 bzw. 2,88 Mäq. NaOH gefunden. Diese Werte stimmen gut überein mit den berechneten, wir dürfen hieraus den Schluß ziehen, daß der Austausch in diesem Fall vollkommen ist, und daß daher der Gebrauch von KNO_3 bei der Analyse gerechtfertigt ist.

Auch mit Li^+ ist der Austausch unvollständig, sogar sehr gering; schon mit 1 Mäq. LiCl hätte der Austausch theoretisch vollständig sein können.

Tabelle II. Mit KCl, nach 20stündigem Stehen ultrafiltriert. Austausch zwischen H^+ und K^+.

Lösung	Verwendetes KCl in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Ultrafiltr.	1,0	a) 1,82	2,24	56	—
		b) 2,00	2,42	58	—
„	2,0	a) 2,22	2,64	70	—
		b) —	2,88	—	—
„	4,0	a) 2,14	2,64	65	Sol trüb
		b) 2,40	2,88	68	

Diese Tabelle unterscheidet sich kaum von Tabelle I. Hieraus kann man schließen, daß sich das Gleichgewicht nach drei Stunden schon eingestellt hat. Deswegen wurden alle weiteren Ultrafiltrationen stets nach drei Stunden vorgenommen.

b) mit NaCl.

Tabelle III. Austausch zwischen H^+ und Na^+.

Lösung	Verwendetes NaCl in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,62	—	—	—
		b) 2,88	—	—	—
Ultrafiltr.	0	a) 1,50	—	—	—
		b) 1,82	—	—	—
Ultrafiltr.	1,0	a) 2,02	2,50	52	Sol klar
		b) 2,22	2,82	40	
„	2,0	a) 2,00	2,62	45	Sol klar
		b) 2,20	2,88	36	
„	4,0	a) 2,08	2,62	51	Sol klar
		b) 2,24	2,88	39	

Gleich wie mit KCl ist der Austausch unvollständig bei geringen NaCl-Mengen. An sich ist die Verdrängung geringer als mit KCl.

c) mit LiCl.

Tabelle IV. Austausch zwischen H^+ und Li^+.

Lösung	Verwendetes LiCl in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,58	—	—	—
		b) 2,82	—	—	—
Ultrafiltr.	0	a) 1,56	—	—	—
		b) 1,84	—	—	—
Ultrafiltr.	1,0	a) 1,64	2,56	8	Sol klar
		b) 1,93	2,84	9	
„	2,0	a) 1,80	2,58	22	Sol klar
		b) 2,04	2,82	20	
„	4,0	a) 1,84	2,58	27	Sol klar
		b) 2,00	2,82	16	

Zusammenfassung zum Austausch von H^+ mit einwertigen Kationen.

In Tabelle V werden die erhaltenen Daten zusammengestellt. Für jedes Salz wird der prozentuale Austausch von H^+-Ionen angegeben, wobei zur Vereinfachung der Mittelwert der beiden Säuren eingeführt wird (siehe Fig. 1).

Wenn wir die Abweichung zwischen K^+ und

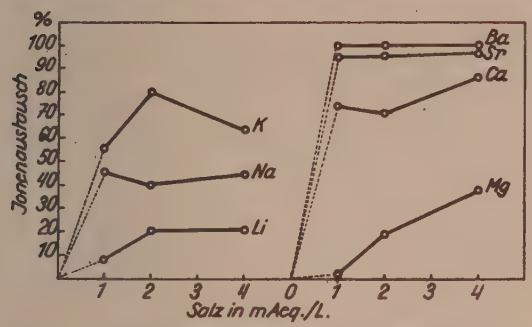


Fig. 1. Prozentualer Ionenaustausch zwischen H^+ und den ein- und zweiwertigen Kationen.

Na^+ bei 1 Mäq. außer Betrachtung lassen, dann liegt die Austauschkraft der einwertigen Kationen gegenüber H^+ in der Reihenfolge:

$$K > Na > Li.$$

Tabelle V. Verdrängung von H^+ durch K^+, Na^+ und Li^+ in Prozent.

Elektrolyt in Mäq./L.	KCl	NaCl	LiCl
1	56	46	8,5
2	80	40,5	21
4	64	45	21,5

B. Austausch zwischen H^+ und zweiwertigen Kationen.

a) mit $BaCl_2$.

Tabelle VI. Austausch zwischen H^+ und Ba^{++}.

Lösung	Verwendetes $BaCl_2$ in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,66	—	—	—
		b) 2,88	—	—	—
Ultrafiltr.	0	a) 1,50	—	—	—
		b) 1,82	—	—	—
Ultrafiltr.	1	a) 2,58	2,50	108	Sol trüb
		b) 2,74	2,82	92	
„	2	a) 2,64	2,66	99	Sol stark trüb
		b) 2,90	2,88	101	
„	4	a) 2,64	2,66	99	Beginn der Fällg.
		b) 2,88	2,88	100	

Die Verdrängung durch Ba^{++} verläuft glatt, auch schon bei kleineren Mengen $BaCl_2$. Das Sol wird trüb, aber koaguliert auch dann noch nicht, wenn schon alle Wasserstoffionen ausgetauscht sind.

Weil der Austausch quantitativ ist, kann man

Tabelle VII. Austausch zwischen H^+ und Sr^{++}.

Lösung	Verwendetes $SrCl_2$ in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,66	—	—	—
		b) 2,88	—	—	—
Ultrafiltr.	0	a) 1,50	—	—	—
		b) 1,82	—	—	—
Ultrafiltr.	1	a) 2,50	2,50	100	Sol trüb
		b) 2,72	2,82	90	
„	2	a) 2,60	2,66	95	stark trüb
		b) 2,84	2,88	96	
„	4	a) 2,60	2,66	95	stark trüb
		b) 2,86	2,88	98	

Sr^{++} verhält sich durchaus wie Ba^{++}, obgleich Ba^{++} anscheinend etwas stärker mit H^+ umwechselt und daher das Sol schneller zur Koagulation bringt.

c) mit $CaCl_2$.

Tabelle VIII. Austausch zwischen H^+ und Ca^{++}.

Lösung	Verwendetes $CaCl_2$ in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,66 b) 2,88	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	0	a) 1,50 b) 1,82	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	1	a) 2,28 b) 2,52	2,50 2,82	78 70	Sol klar
„	2	a) 2,34 b) 2,56	2,66 2,88	70 72	Sol trüb
„	4	a) 2,50 b) 2,74	2,66 2,88	86 87	Sol stark trüb

Mit Ca^{++} ist die Umwechslung unvollstandig, auch wenn mehr Ca^{++} hinzugefügt wird als theoretisch zum Austausch notwendig ist.

d) mit $MgCl_2$.

Tabelle IX. Austausch zwischen H^+ und Mg^{++}.

Lösung	Verwendetes $MgCl_2$ in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,66 b) 2,88	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	0	a) 1,50 b) 1,82	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	1	a) 1,54 b) 1,78	2,50 2,82	4 0	Sol klar
„	2	a) 1,74 b) 2,00	2,66 2,88	21 17	Sol schwach trüb
„	4	a) 2,00 b) 2,20	2,66 2,88	43 33	Sol stark trüb

ihn mittels einer stöchiometrischen Gleichung wiedergeben:

$$[S] \cdot Sn O_6 \overset{H^+}{=} \overset{H^+}{} + Ba^{++} + 2\,Cl' \rightarrow$$
$$[S] \cdot Sn O_6 Ba + 2\,H^+ + 2\,Cl'.$$

b) mit $SrCl_2$.

Der Austausch zwischen H^+ und Mg^{++} ist sehr gering; wie mit Ca^{++} ist das Sol schon im Augenblick, wo noch viele Wasserstoffionen in der Doppelschicht vorhanden sind, stark trüb.

Zusammenfassung zum Austausch zwischen H^+ und den zweiwertigen Kationen.

Zu Tabelle X gelten die gleichen Bemerkungen wie zur Tabelle V. Auch diese Werte sind graphisch in Fig. 1 dargestellt. Dem Austauschvermögen nach liegen die zweiwertigen Kationen in der Reihenfolge:

$$Ba > Sr > Ca > Mg.$$

Tabelle X. Verdrängung von H^+ durch Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} und Mg^{++} in Proz.

Elektrol. in Mäq./L.	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
1	100	95	74	2
2	100	95,5	71	19
4	100	96,5	86,5	38

C. Austausch zwischen H^+ und einem dreiwertigen Kation.

Mit $Al(NO_3)_3$.

Das Sol koaguliert, bevor der Austausch vollzogen ist. Fügt man eine größere Menge Elektrolyt hinzu, dann verläuft die Fällung so rasch, daß ein großer Teil der H^+-Ionen nicht eben die Gelegenheit zum Austausch findet. Der auffallend geringe Austausch ist sicher nicht als ein geringes Austauschvermögen des Al^{+++}-Ions zu deuten. Da außerdem das Aluminiumsalz an sich Neigung

Tabelle XI. Austausch zwischen H^+ und Al^{+++}.

Lösung	Verwendetes Al.Nitr. in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,66 b) 2,88	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	0	a) 1,50 b) 1,82	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	1	a) 2,10 b) 2,30	2,50 2,82	60 48	Flockt sofort aus
„	2	a) 1,80 b) 1,98	2,66 2,88	26 15	massive Fällung

zur Hydrolyse hat, kann man annehmen, daß ein Teil der im Ultrafiltrat gefundenen H^+-Ionen von dieser Hydrolyse herrühren, und daß die eigentliche Verdrängung noch viel geringer ist.

D. Austausch zwischen H^+ und einem vierwertigen Kation.

Mit $Th(NO_3)_4$.

Tabelle XII. Austausch zwischen H^+ und Th^{++++}.

Lösung	Verwendetes Th.Nitr. in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,66 b) 2,88	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	0	a) 1,50 b) 1,82	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	1	a) 1,44 b) 1,68	2,50 2,82	0 0	Sol stark trüb
„	2	a) 1,68 b) 1,96	2,66 2,88	15 13	Fällung fängt an
„	4	a) 1,84 b) 2,08	2,66 2,88	30 24	Fällung fängt an

Anscheinend wird Thorium weniger adsorbiert als Aluminium, der Austausch ist gering. Die Thoriumnitratlösung reagiert aber sauer, so daß man annehmen darf, daß der Austausch noch geringer ist, als die gefundenen Daten zeigen. Wir verweisen hier abermals auf die Erklärungen von Bungenberg de Jong und J. Gillis und J. Eeckhout[2]) zum Verhalten des Thoriums: das Thorium beteiligt sich nicht mit seinen vier Valenzen an der Ausflockung.

E. Austausch zwischen H^+ und einem sechswertigen Kation.

Mit Hexolnitrat.

Bei zunehmender Hexolionenkonzentration erniedrigt sich die wiedergefundene Wasserstoffionenmenge. Schließlich finden wir sogar weniger H^+-Ionen im Ultrafiltrat, als ursprünglich vorhanden waren. Es muß deshalb zwischen den Hexolionen und den Säuren eine Reaktion stattfinden. Es zeigt sich also abermals, daß Hexolsalz ein ungeeigneter Elektrolyt zu quantitativen Messungen ist. Wir verweisen noch auf J. Gillis und J. Eeckhout (loc. cit.), die ebensowenig wie wir ausgetauschte H^+-Ionen nach der Ausflockung eines Ag J-Sols mit Hexolnitrat wiederfanden.

Bei der allgemeinen Besprechung werden wir die Hexol- und Thoriumwerte nicht zur Sprache bringen; wir stellen sie auch nicht graphisch dar, ebensowenig wie diejenigen des Aluminiumnitrats, die sich auf ein geflocktes Sol beziehen, damit aus dem Vergleich mit den Kurven der ein- und zweiwertigen Kationen kein falsches Bild hervorgeht.

[2]) Fußnoten 16 und 17 in unserer ersten Arbeit.

Tabelle XIII. Austausch zwischen H^+ und Hexol^{6+}.

Lösung	Verwendetes Hexol in Mäq./Liter	Gebrauchtes NaOH in Mäq./Liter	Berechnetes NaOH in Mäq./Liter	Δ	Bemerkungen
Sol	0	a) 2,66 b) 2,88	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	0	a) 1,50 b) 1,82	— —	— —	— —
Ultrafiltr.	1	a) 1,86 b) 2,08	2,50 2,82	36 26	schw. Ausflockg.
,,	2	a) 1,58 b) 1,76	2,74 2,88	7 0	schw. Ausflockg.
,,	4	a) 1,44 b) 1,60	2,66 2,88	0 0	schw. Ausflockg.

F. $[H^+]$ im Sol nach vollständiger Koagulation mit den verschiedenen Elektrolyten.

Bevor wir zur allgemeinen Besprechung des Ionenaustausches kommen, möchten wir noch einige Messungen erwähnen, die im gleichen Zusammenhang ausgeführt wurden.

Wo in den vorangehenden Abschnitten untersucht wurde, wieviel Wasserstoffionen ausgetauscht werden bei der Verwendung äquivalenter Mengen verschiedener Salze, haben wir uns auch gefragt, wie sich die Wasserstoffionenkonzentration des Sols verhält, wenn von jedem Kation jedesmal genau die zur sofortigen und vollständigen Koagulation erforderliche Menge eingeführt wird.

Die Messungen hierzu wurden am oben beschriebenen Sol vorgenommen. Von neun Salzen wurde jedesmal die erforderliche Menge genommen, um 5 cm³ Sol zu fällen; die Lösung wurde dann mit 10 cm³ Wasser versetzt und in dieser Lösung wurde das p_H bestimmt.

In Tabelle XIV sind die erhaltenen Daten zusammengestellt; Kolumne 1 enthält die verwendeten Elektrolytmengen, Kolumne 2 gibt die gefundenen p_H-Werte an, Kolumne 3 die berechneten $[H^+]$. Weil das Sol vor den Messungen jedesmal von 5 auf 15 cm³ gebracht wurde, müssen die erhaltenen $[H^+]$-Werte mit drei multipliziert werden, um die wirklichen Werte im Sol zu erhalten (Kolumne 4).

Tabelle XIV. $[H^+]$ in einem Schwefelsol nach der Fällung mit verschiedenen Elektrolyten.

Elektrolyt in Mäq./Liter	p_H korr. 18°	gemessene $[H^+]$ i.d. Lösg.	wirkliche $[H^+]$ im Sol
0	3,06	0,878	2,64
1 000 KCl	3,06	0,878	2,64
3 000 NaCl	3,07	0,847	2,54
16 000 LiCl	3,30	0,516	1,54
22 $BaCl_2$	3,04	0,916	2,75
28 $SrCl_2$	3,03	0,934	2,80
38 $CaCl_2$	3,02	0,952	2,86
45 $MgCl_2$	3,07	0,847	2,54
7 $Al(NO_3)_3$	3,61	0,245	0,74
10 $Th(NO_3)_4$	3,72	1,915	5,74

Der Ablesefehler auf dem Millivoltmeter beträgt etwa 0,5 mV, was einem p_H-Fehler von ungefähr 0,05 Mäq. H^+/Liter im Sol entspricht. Wenn wir dies beachten, ist es interessant festzustellen, wie gut der erhaltene 2,64-Wert mit den durch potentiometrische Titration erhaltenen Säureäquivalenten 2,66 und 2,88 übereinstimmt. Das bedeutet mit anderen Worten, daß praktisch alle vorhandenen Polythionsäuren als vollkommen dissoziiert zu betrachten sind.

Deswegen wird auch, nach Einführung von NaCl, KCl, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ innerhalb der Fehlergrenzen kaum eine Änderung der $[H^+]$ festgestellt.

Die Thoriumnitratlösung ist, wie gesagt, sauer, und deshalb werden auch soviel Wasserstoffionen wiedergefunden, hieraus läßt sich also nichts schließen. In Anwesenheit der großen Menge LiCl wird wahrscheinlich die Aktivität des Wasserstoffions beeinflußt, und daher steigt das p_H. Anders ist die Lage beim Aluminiumnitrat, dessen Lösungen auch schwach sauer reagieren. Nach dessen Vermischung mit dem Sol (übrigens auch mit dem Ultrafiltrat) werden jedesmal nur geringe Mengen H^+ wiedergefunden. Möglicherweise geht das Aluminiumion mit dem Polythionat eine Verbindung ein, die nachher, bei der Zersetzung, Wasserstoffionen aus der Lösung aufnimmt. Inwieweit dieses Verhalten auch für die in Tabelle XI (Austausch H^+—A^{+++}) gefundenen Werte verantwortlich ist, ist schwer zu entscheiden.

Besprechung des Ionenaustausches.

Vorher haben schon Bassett und Durrant (loc. cit. Teil I) sich mit dem Ionenaustausch im Schwefelsol befaßt. Hierzu verwendeten sie jedoch das komplexe Raffo-Sol, das viel Asche enthält; außerdem ist, wie oben erwähnt, ihre Berechnung der gebundenen Polythionsäuremenge irrtümlich. Allgemein stellten sie fest, daß die zur Koagulation benötigte Elektrolytmenge größer war, als man theoretisch erwarten konnte. Mit Ba^{++} und Th^{++++} flockte das Sol, bevor der Austausch vollzogen war. Nach der Flockung fanden sie von allen Metallen stets äquivalente Mengen im Koagel zurück; hieraus zogen sie den Schluß, daß der Austausch zwischen Gegenionen stets „stöchiometrisch" verläuft.

Bolam und Bowden[2a]) bestimmten die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration im Sol nach Hinzufügen einiger Salze (LiCl, KCl, $MgCl_2$), und aus den erhaltenen Daten zogen sie den Schluß, daß für alle Kationen die gleiche Menge Wasserstoffionen bei der Koagulation frei wird, d. h. daß gerade im Moment, wo alle Wasserstoffionen ausgewechselt sind, die Flockung eintritt.

Weiser und Gray[3]) bezweifelten jedoch das Zutreffen dieser Folgerungen. Es ist interessant, deren Resultate mit den unsrigen zu vergleichen, weil sie, obgleich die angewendete Methodik von der unseren abweicht, oft zu den gleichen Schlüssen kommen wie wir. Weiser und Gray bestimmen potentiometrisch das p_H des Schwefelsols nach Versetzen mit Elektrolyten und berechnen hieraus die Wasserstoffionenkonzentration. Aus der Differenz der Blankoprobe mit dem Sol berechnen sie dann die Menge der aus der Doppelschicht verdrängten Wasserstoffionen. Dazu ist zu bemerken, daß hier, im Gegensatz zu unseren Solen, die an den Mizellen gebundenen Säuren nicht alle dissoziiert waren, und daß der Fehlerfaktor bei diesen Messungen erheblich ist. An der Hand eines Raffo-Sols kamen sie zu diesen Folgerungen: a) die Verdrängung von H^+ durch einwertige Kationen ist deutlich geringer, als die hinzugefügte Elektrolytmenge vorhersehen läßt; b) für Ba^{++} und Sr^{++} stimmt die ausgewechselte Wasserstoffionenmenge mit den KoW dieser Kationen überein. Mit Ca^{++} wird deutlich weniger H^+ ausgetauscht, als Ca^{++} hinzugefügt wurde; c) die mehrwertigen Kationen liegen nach ihrem Austauschvermögen wie $Th > Al$; mit beiden Kationen tritt die Koagulation ein, bevor der Austausch vollständig ist. Mit einem Selmi-Sol waren die Ergebnisse ähnlich. Für die ein- und zweiwertigen Kationen kommen wir also zu den gleichen Schlußfolgerungen; für die mehrwertigen Kationen lag die Reihe umgekehrt, aber vielleicht spielte hier der eigene Säuregrad der Thoriumnitratlösung eine Rolle.

Fassen wir nun unsere eigenen Ergebnisse zusammen:

1. Für die verschiedenen Kationen verläuft der Austausch der Gegenionen mit wechselnder Intensität.

2. Von den einwertigen Kationen muß mehr hinzugefügt werden, als der Menge der an den Mizellen gebundenen H^+-Ionen entspricht. Zwischen Ba^{++} und Sr^{++} verläuft der Austausch mit H^+ quantitativ. Mit Ca^{++} ist der Austausch wieder unvollständig, mit Mg^{++} ist er sehr gering; von beiden muß mehr hinzugefügt werden, als der Menge der H^+-Gegenionen entspricht. Mit Al^{+++} tritt die Fällung schon ein, bevor der Ionenaustausch quantitativ stattgefunden hat. Vom Th-Ion können wir nur sagen, daß sein Austauschvermögen geringer scheint als das von Al^{+++}. Hexolnitrat eignet sich nicht zu der vorgenommenen Untersuchung.

3. Man könnte dazu neigen, die Valenz als das Hauptmoment beim Gegenionenaustausch zu betrachten. Es ergibt sich jedoch, daß dies nicht der Fall ist; denn ordnen wir die ein- und zweiwertigen Kationen nach ihrer Austauschfähigkeit, dann bekommen wir, in Prozenten ausgedrückt:

Mg	<	Li	<	Na	<	K	<	Ca	<	Sr	<	Ba.
68		69		77		80		90		97		99

Wir können diese Reihe vergleichen mit H. Jennys Ergebnissen beim Permutitaustausch[4]), bei kleineren Mengen Elektrolyt lag die Austauschfähigkeit der Kationen wie folgt:

$$Li < Mg < Na < Ca < K < Ba.$$

Bei größeren Mengen Elektrolyt:

$$Mg < Li < Ca < Na < Ba < K.$$

Auch hier liegen also die ein- und zweiwertigen Kationen durcheinander.

Gewiß hat die Valenz einen Einfluß, aber die Hauptrolle spielt sie nicht. Zweifellos spielen aber der Radius und die Polarisierbarkeit der Ionen eine wichtige Rolle; übrigens ordnen sich die Ionen in dieser Hinsicht wieder nicht nach der Valenz, sondern:

[2a]) Th. R. Bolam und G. Bowden, J. chem. Soc. London **1932**, 2684.

[3]) H. B. Weiser und Gray, J. physic. Chem. **39**, 1163 (1935).

[4]) H. Jenny, Kolloid-Beih. **23**, 428 (1928); J. physic. Chem. **36**, 2217 (1928).

nach dem Ionenradius [röntgenographisch bestimmt von Goldschmidt[5])]

$$Mg < Li < Na < Ca < Sr < K < Ba;$$

nach der Polarisierbarkeit [Born und Heisenberg[6])]:

$$Li < Mg < Na < Ca < K < Sr < Ba.$$

Daß außerdem die Hydratation des Ions Einfluß hat, ist ohne weiteres klar: ein Ion, das ins Feld der Grenzschicht kommt, wird von der Mizellwand angezogen, aber wird andererseits in seiner Bewegung gehemmt durch die Attraktion, die die gerichteten Wassermoleküle ausüben. Das gleiche gilt für die Polarisierbarkeit: in dem Maße, wie das Kation mehr polarisierbar ist, wird es auch mehr den Einfluß der Wandattraktion empfinden, anderseits wird es aber auch wieder gleichzeitig mehr von den Wasserdipolen zurückgehalten. Die „Adsorptionsfähigkeit" des eingeführten Ions wird unseres Erachtens in der Hauptsache durch diese drei Eigenschaften bedingt: Polarisierbarkeit, Radius und Hydratation des Ions. Dasselbe gilt dann aber gleichzeitig für das Austauschvermögen. Ganz allgemein sind die Phänomene dennoch schwer zu interpretieren, weil die verschiedenen Faktoren sich überlagern.

2. Der Antagonismus der Gegenionen.

Zur Einführung: Das Auftreten von Antagonismus zwischen gleichgeladenen Ionen ist eine bekannte Erscheinung. Mathematisch kann man sie wie folgt ausdrücken: seien c_1 und c_2 die Konzentrationen, γ_1 und γ_2 die Koagulationswerte (KoW) zweier Elektrolyten an ein und demselben Sol, dann haben wir, wenn Antagonismus auftritt:

$$\frac{c_1}{\gamma_1} + \frac{c_2}{\gamma_2} > 1.$$

In den folgenden Abschnitten wollen wir untersuchen, ob ein Antagonismus zwischen Wasserstoffion oder Natriumion auf der einen, den ein-, zwei- und mehrwertigen Kationen auf der anderen Seite auftritt. Weil die Schwefelsole stets viel H^+-Ionen enthalten und dazu im Raffo-Sol außerdem immer viel Na^+ vorhanden ist, werden wir den Einfluß kennenlernen, den diese beiden Ionenarten auf die KoW-Reihe ausüben können.

A. Einfluß des p_H auf den KoW.

Das verwendete Sol war ein Selmi-Sol, das wie üblich nach der Elektrodialyse auf einem Bechhold-Filter zur Entfernung des Säure-Überschusses konzentriert wurde.

Kennzeichen des Sols waren:

S-Gehalt . . .	1,0 g/Liter
Polythionsäure .	0,4 Mäq./Liter
Asche	0,00 Proz.
Teilchengröße . .	0,21 μ

Zur Herstellung der Ausflockungsreihen verwendeten wir je nach dem gewünschten p_H 5 cm³ Sol + 5 cm³ Wasser, 5 cm³ Sol + 5 cm³ Salzsäure oder 5 cm³ Sol + 5 cm³ Natronlauge, nach Hinzufügen des Elektrolyts wurde das Ganze mit Wasser auf 15 cm³ verdünnt. Die Beurteilung der Reihen wurde nach einer Stunde vorgenommen.

Alle p_H-Werte wurden mittels der Glaselektrode mit dem Ultraionograph von Lautenschläger bestimmt.

Zur Neutralisierung des Sols waren 0,4 Mäq. NaOH/Liter erforderlich. Mit 2 Mäq./Liter trat

Tabelle XV. Einfluß des p_H auf den Koagulationswert.

Säure bzw. Lauge pro Liter	p_H	KoW LiCl	KoW NaCl	KoW KCl	KoW $MgCl_2$	KoW $CaCl_2$	KoW $SrCl_2$	KoW $BaCl_2$	KoW Al-Nitrat	KoW Th-Nitrat
1 Mäq. NaOH .	10,23	730	300	40	4,40	4,00	3,40	1,00	0,52	0,36
0,7 Mäq. NaOH .	9,88	800	300	50	4,60	4,60	3,40	1,20	0,26	0,18
0,4 Mäq. NaOH .	6,76	930	280	70	5,80	3,80	3,40	2,40	0,26	0,08
0 (Sol)	3,88	800	280	70	4,60	3,40	3,20	2,80	0,28	0,10
0,4 Mäq. HCl . .	3,35	730	300	60	4,30	4,80	3,50	2,40	0,28	0,04
0,7 Mäq. HCl . .	3,21	764	300	64	4,30	4,40	3,60	2,60	0,22	0,08
1 Mäq. HCl . .	3,01	800	300	60	4,00	3,60	3,00	2,60	0,19	0,10
10 Mäq. HCl . .	2,19	800	320	90	7,00	3,40	3,00	2,40	0,20	0,08
100 Mäq. HCl . .	1,23	600	420	74	22,0	8,00	5,00	2,30	0,23	0,044
200 Mäq. HCl . .	1,06	460	500	70	90,0	21,0	10,0	3,40	0,62	0,025
250 Mäq. HCl . .	1,00	400	260	70	54,0	20,0	11,0	3,50	0,78	0,018

[5]) V. M. Goldschmidt, zit. Pauli-Valkó, Seite 35; W. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 199.

[6]) M. Born und W. Heisenberg, Z. Physik 23, 388 (1924).

innerhalb einer Stunde eine deutliche chemische Zersetzung ein, deswegen wurde nie mehr als 1 Mäq./Liter verwendet.

Auf der anderen Seite flockte das Sol mit 300 Mäq. HCl/Liter aus, auch hier wurde dann nie mehr als 250 Mäq. HCl/Liter gebraucht.

Für jeden Elektrolyten kann nunmehr berechnet werden, in welchem prozentualen Verhältnis diese KoW stehen zu dem KoW im reinen Sol (d. h. im Sol ohne Säure- oder Alkalizusatz). Diese Prozentwerte sind in Tabelle XVI zusammengestellt. Da wir auch schon den KoW von HCl und NaOH kennen (300 Mäq. bzw. 2 Mäq./Liter), führen wir gleichzeitig in die erste Kolumne den übereinstimmenden Prozentualsatz dieser KoW ein (hierbei ist 100 Proz. KoW HCl = 300 Mäq. und 100 Proz. KoW NaOH = 2 Mäq.). Alle Werte sind abgerundet.

Tabelle XVI. Prozent des KoW der einzelnen Salze als p_H-Funktion.

KoW Proz. Lauge bzw. Säure	p_H	Proz. KoW LiCl	Proz. KoW NaCl	Proz. KoW KCl	Proz. KoW $MgCl_2$	Proz. KoW $CaCl_2$	Proz. KoW $SrCl_2$	Proz. KoW $BaCl_2$	Proz. KoW Al-Nitrat	Proz. KoW Th-Nitrat
100 NaOH . . .	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50 NaOH . . .	10,23	91	107	57	96	118	106	36	186	360
35 NaOH . . .	9,88	100	107	71	100	118	106	43	93	180
20 NaOH . . .	6,76	116	100	100	126	111	106	86	93	80
0 (Sol) . . .	3,88	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,13 HCl	3,35	91	107	86	94	141	109	86	100	40
0,23 HCl	3,21	96	107	91	94	129	113	93	79	80
0,33 HCl	3,07	100	107	86	87	106	93,8	93	68	100
3,3 HCl	2,19	100	114	129	152	100	94	86	72	80
33 HCl	1,23	75	150	106	478	235	156	82	82	44
66 HCl	1,06	58	180	100	1958	618	313	121	222	25
83 HCl	1,00	50	93	100	1174	588	344	125	279	18
100 HCl	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Wir können nunmehr aus dieser Tabelle berechnen, ob Additivität, Sensibilisierung oder Antagonismus auftritt. Es genügt hierzu jedesmal, die Werte der ersten Kolumne (Proz. KoW Lauge bzw. Säure) und der des betreffenden Elektrolyten zu addieren. Ist die Summe gleich 100, dann verhalten H^+ und das Metallkation sich additiv, mehr als hundert deutet auf Antagonismus, weniger auf Sensibilisierung. Die Tabelle XVII entspricht also dem Ziel dieser Untersuchung. Fig. 2 bezieht sich auf die Laugekonzentration, Fig. 3 auf die Säurekonzentration.

Tabelle XVII. Additivität der Koagulationswerte von H^+ und den anderen Kationen.

Säure bzw. Lauge pro Liter	p_H	mit LiCl	mit NaCl	mit KCl	mit $MgCl_2$	mit $CaCl_2$	mit $SrCl_2$	mit $BaCl_2$	mit Al-Nitrat	mit Th-Nitrat
2 Mäq. NaOH .	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1 Mäq. NaOH .	10,25	141	157	107	146	168	156	86	236	410
0,7 Mäq. NaOH .	9,88	135	142	106	135	153	141	78	128	215
0,4 Mäq. NaOH .	6,76	136	120	120	146	131	126	106	113	100
0 (Sol)	3,88	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,4 Mäq. HCl . .	3,35	91	107	86	94	141	109	86	100	40
0,7 Mäq. HCl . .	3,21	96	107	91	94	129	113	93	79	80
1,0 Mäq. HCl . .	3,07	100	107	86	87	106	94	93	68	100
10 Mäq. HCl . .	2,19	103	117	132	155	103	97	89	75	83
100 Mäq. HCl . .	1,23	108	183	139	511	268	189	115	115	77
200 Mäq. HCl . .	1,06	124	246	166	2024	684	379	187	288	91
250 Mäq. HCl . .	1,00	133	176	183	1257	671	429	208	362	101
300 Mäq. HCl . .	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Mit einwertigen Kationen: Bei Li^+ und K^+ tritt mit geringen Mengen HCl eine Sensibilisierung ein; bei Gegenwart von mehr H^+ zeigt sich Antagonismus.

Na^+ zeigt qualitativ dasselbe Bild wie Li^+, nur tritt keine Sensibilisierung ein, und der Antagonismus ist stärker.

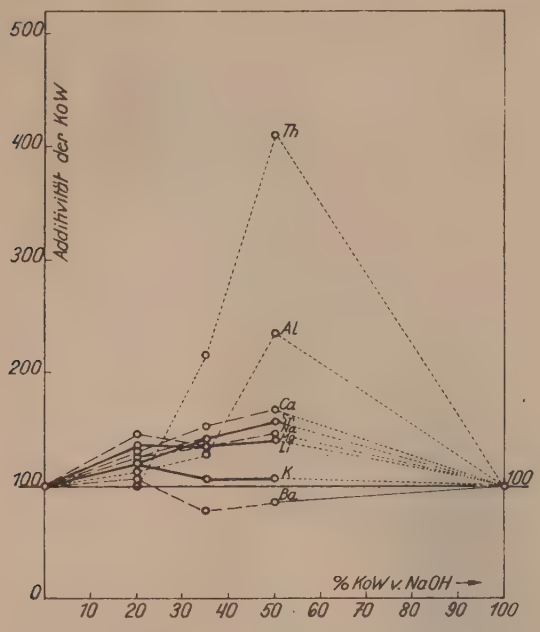


Fig. 2. Additivität der KoW von OH^- und den einzelnen Kationen.

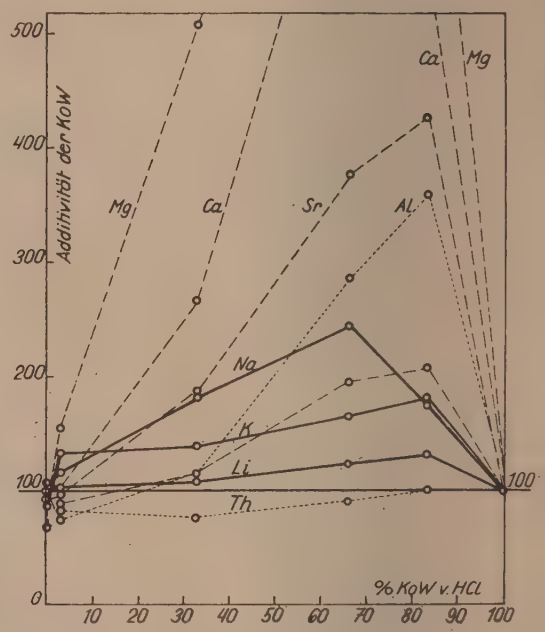


Fig. 3. Additivität der KoW von H^+ und den einzelnen Kationen.

In alkalischem Milieu zeigen Li^+, Na^+ und K^+ Antagonismus.

Mit zweiwertigen Kationen: Auf der alkalischen Seite ist der Antagonismus für Mg^{++}, Ca^{++} und Sr^{++} praktisch der gleiche; für Ba^{++} ist eine geringe Sensibilisierung zu notieren.

Mg^{++} zeigt einen außerordentlich starken Antagonismus mit H^+; auch Ca^{++} antagonisiert stark, aber weniger als Mg^{++}.

Sr^{++} und Ba^{++} zeigen ebenfalls deutlich einen Antagonismus mit H^+. Die Gipfel der Antagonismenkurven mit H^+ liegen in der Folge:

$$Mg > Ca > Sr > Ba.$$

Für Mg^{++} und Ba^{++} ist eine Sensibilisierung für geringe Mengen Säure nachzuweisen.

Im Durchschnitt ist der Antagonismus mit H^+ stärker bei den zweiwertigen als bei den einwertigen Kationen. Beim Neutralpunkt liegen die Antagonismuswerte in der Reihenfolge: $Li > Na = K$ und $Mg > Ca > Sr > Ba$. Von da an ist kein H^+ mehr vorhanden, so daß wir es hier sozusagen mit dem KoW des neutralen Sols zu tun haben.

Das dreiwertige Kation Al^{+++} zeigt in alkalischer Lösung Antagonismus und, nach kurzer Sensibilisierung, ebenfalls einen stark ausgesprochenen Antagonismus in saurem Milieu.

Das vierwertige Kation Th^{++++} zeigt in alkalischer Lösung Antagonismus, dagegen in saurer Lösung Sensibilisierung.

Die ausgesprochenen Maxima, die wir in alkalischer Lösung für Aluminiumnitrat und Thoriumnitrat finden, sind zweifellos auf die Hydrolyse dieser Salze zurückzuführen. Dadurch verhalten Al^{+++} und Th^{++++} sich dann übrigens nicht länger wie 3- und 4-wertige positive Ionen, sondern sie bilden im Gegenteil negative, aufladende Anionen. Weil hier offenbar eine chemische Reaktion eintritt, haben wir uns nicht weiter mit den gefundenen Werten zu befassen.

Zum Vergleich mit unseren eigenen Daten verweisen wir noch auf W. A. Dorfman (loc. cit.), der ebenfalls den Antagonismus mit Wasserstoff untersuchte. Er benutzte dazu ein Selmi-Sol, das jedoch mit NaCl niedergeschlagen und nicht dialysiert wurde, er veräußerte also die Vorteile, dieses Sols auszunutzen. Er beurteilte die Trübung nach 20 Stunden. Mit Na^+ fand er einen ausgesprochenen Antagonismus; mit K^+ fast nicht, mit Mg^{++} trat wieder ein starker Antagonismus auf und gleichfalls, aber weniger, mit Ca^{++}, das erst eine geringe Sensibilisierung zeigte. Den stärksten Antagonismus zeigt Al^{+++} nach vorangehender Sensibilisierung. Obgleich in diesem Sol der Einfluß des Na^+-Ions nicht berück-

sichtigt wurde, stimmen die Resultate qualitativ gut mit den unseren.

B. Antagonismus mit H^+ bei schneller Koagulation.

Die oben beschriebenen Proben wurden nun weiter im sauren Gebiet zur Beurteilung des Antagonismus bei sofortiger Koagulation wiederholt. Wo wir oben eine Stunde zur Beurteilung der Trübung warteten, wurde jetzt den Lösungen von Sol und Säure Elektrolyt unter ständigem Umrühren hinzugefügt, bis mittels einer starken Lupe Flöckchen zu sehen waren. Zweck dieser Untersuchung war nachzuprüfen, ob auch unter diesen Umständen der gleiche Antagonismus zwischen Wasserstoffionen und den anderen Kationen auftrat.

Zum weiteren Vergleich wurde jetzt ein Raffo-Sol mit den folgenden Kennzeichen verwendet:

Schwefelkonzentration	6,50 g/Liter
Asche auf trocknem Salz	1,04 Proz.
Gesamte Menge freie Säure . . .	unbestimmbar klein
Gesamte Menge gebundene Säure	0,594 mMol/L.
Gesamte Menge freies Salz . . .	0,370 mMol/L.
Gesamte Menge gebundenes Salz	3,298 mMol/L.
Teilchengröße	0,26 μ

Das Sol wurde vor dem Gebrauch zehnfach verdünnt. Die KoW sind in Tabelle XVIII zusammengefaßt. In Tabelle XIX sind, wie im vorigen Abschnitt, die übereinstimmenden Prozentsätze bezüglich der ursprünglichen KoW untergebracht.

Tabelle XVIII. Antagonismus mit H^+ bei schneller Koagulation.

Hinzugefügte Säure (HCl)/Liter	NaCl Mäq.	KCl Mäq.	$MgCl_2$ Mäq.	$CaCl_2$ Mäq.	$SrCl_2$ Mäq.	$BaCl_2$ Mäq.	Al-Nitrat Mäq.	Th-Nitrat Mäq.
0 (Sol)	500	160	40	10	8	6	1	1
200 Mäq.	1500	260	1500	260	62	20	4,8	0,4
400 Mäq.	2000	460	5800	4000	146	50	11,2	1,2
600 Mäq.	2800	520	—	2200	250	60	24,0	2,0
800 Mäq.	3200	540	—	2000	330	160	56	4,6
1000 Mäq.	3800	—	—	1900	400	520	100	5,8
2000 Mäq.	4900	760	—	1700	1000	1100	220	10,8

Tabelle XIX. Prozente der KoW der Kationen mit steigendem Säuregrad.

Proz. KoW HCl	Proz. KoW NaCl	Proz. KoW KCl	Proz. KoW $MgCl_2$	Proz. KoW $CaCl_2$	Proz. KoW $SrCl_2$	Proz. KoW $BaCl_2$	Proz. KoW $Al(NO_3)_3$	Proz. KoW $Th(NO_3)_4$
0	100	100	100	100	100	100	100	100
2	300	162	3 750	2 600	775	333	480	40
4	400	287	14 500	40 000	1 825	833	1 120	120
6	560	325	—	22 000	3 125	1 000	2 400	200
8	640	337	—	20 000	4 625	2 666	5 600	460
10	760	—	—	19 000	5 000	8 666	10 000	580
20	980	475	—	17 000	12 500	18 300	22 000	1 800

Das ursprüngliche Sol koagulierte sofort mit 10000 Mäq. HCl/Liter.

Die Abweichungen von dem ursprünglichen KoW sind hier so groß, daß wir es für überflüssig halten, in einer neuen Tabelle die Summen Proz. KoW HCl + Proz. KoW Elektrolyt aufzuführen.

Qualitativ bekommen wir dasselbe Bild wie bei der langsamen Koagulation, quantitativ werden hier aber außerordentlich hohe Werte erreicht.

Mit Mg^{++} war ab 600 Mäq. HCl/Liter gar keine Koagulation mehr hervorzurufen, das Maximum wurde also nicht einmal erreicht. Mit Ca^{++} erhielten wir ein scharfes Maximum. Alle anderen Metalle verhielten sich genau so wie bei der langsamen Koagulation, allerdings mit viel stärker ausgesprochenem Antagonismus.

C. Antagonismus mit Na^+.

Bevor wir zur allgemeinen Besprechung des Antagonismus kommen, wollen wir auch noch untersuchen, inwieweit das ursprüngliche Vorhandensein von Na^+ die KoW der Kationen beeinflussen kann. Ist doch das Na^+-Ion ein Gegenion im Raffo-Sol, im mit NaCl gereinigten Selmi-Sol usw. Zu dieser Untersuchung wurde auch die

schnelle Koagulation angewendet, das Natriumchlorid wurde jedesmal voraus ins Sol gebracht.

Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen XX, XXI und XXII zusammengefaßt; ihre Bedeutung ist dieselbe wie für die vorangehenden Tabellen.

Tabelle XX. Antagonismus mit Na^+ bei schneller Koagulation.

Hinzugefügtes NaCl in Mäq./Liter	KoW KCl	KoW $MgCl_2$	KoW $CaCl_2$	KoW $SrCl_2$	KoW $BaCl_2$	KoW $Al(NO_3)_3$	KoW $Th(NO_3)_4$
0 (Sol)	140	64	14	4	3,2	0,8	1,00
100	120	24	32	8	3,2	0.9	0,40
200	60	76	32	9,2	4,0	1,2	0,20
400	30	16	26	7,2	2,6	1,5	0,44
500	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle XXI. Prozente der Koagulationswerte in Gegenwart von Na^+.

Proz. KoW NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrSl_2$	$BaCl_2$	$Al(NO_3)_3$	$Th(NO_3)_4$
0	100	100	100	100	100	100	100
20	85,7	37,5	230	200	100	112,5	40
40	57,1	119	230	230	125	150	20
80	24,4	25	185	180	81,2	187,5	44
100	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle XXII. Additivität der KoW von Na^+ und den anderen Kationen.

Hinzugefügtes NaCl in Mäq./Liter	mit KCl	mit $MgCl_2$	mit $CaCl_2$	mit $SrCl_2$	mit $BaCl_2$	mit $Al(NO_3)_3$	mit $Th(NO_3)_4$
0	100	100	100	100	100	100	100
100	106	58	250	220	120	133	60
200	97	159	270	270	165	190	60
400	101	105	265	260	161	268	122
500	100	100	100	100	100	100	100

Man kann sagen, daß der Antagonismus zwischen Na^+ und den anderen Kationen qualitativ parallel mit dem zwischen H^+ und den Metallkationen läuft. Quantitativ ist er, besonders bei den zweiwertigen Kationen, viel geringer, Na^+ und K^+ antagonisieren nicht gegenseitig, ihre KoW sind rein additiv.

Im allgemeinen wird hier die empirische Regel bestätigt, nach der Kationen Antagonismus zeigen, wenn ihre Eigenschaften genügend differieren, jedoch nicht, wenn sie allzu ähnlich oder allzu verschieden sind.

D. Einfluß der Reihenfolge der Kationen.

Wir möchten schließlich noch eine weitere Reihe von Proben erwähnen, die wir mit dem Zweck, den Einfluß der Reihenfolge des Hinzufügens der Kationen nachzuprüfen, anstellten[7]).

[7]) E. O. K. Verstraete, Nat. Wet. Tijdschr. **24**, Nr. 8 (1942), 217—220.

Es wurde hierzu ein Selmisches Sol verwendet (Konzentration 2 g S/Liter, 1,15 mMol Polythionsäure/Liter). Es wurden Paare gewählt, die imstande waren, Antagonismus hervorzurufen. Der KoW der einzelnen Salze betrug 360 Mäq. NaCl, 5,50 Mäq. $MgCl_2$ und 1,10 Mäq. $BaCl_2$ pro Liter Sol.

a) Paar NaCl—$BaCl_2$.

Tabelle XXIII.

α) Erst wird NaCl eingeführt.

Proz. KoW NaCl	Proz. KoW $BaCl_2$	Proz. Additiv.
0	100	100
25	74	99
50	64	114
75	44	119
100	0	100

Geringer Antagonismus.

Tabelle XXIV.

β) Erst wird $BaCl_2$ eingeführt.

Proz. KoW $BaCl_2$	Proz. KoW NaCl	Proz. Additiv.
0	100	100
25	77	102
50	55	105
75	28	103
100	0	100

Additivität.

γ) NaCl und $BaCl_2$ werden gleichzeitig eingeführt.

Weder (25 Proz. KoW NaCl + 75 Proz. KoW $BaCl_2$), noch (50 Proz. KoW NaCl + 50 Proz. KoW $BaCl_2$), noch (75 Proz. KoW NaCl + 25 Proz. KoW $BaCl_2$) erzeugen eine Koagulation. Hier tritt also wieder Antagonismus ein. Wird von jedem Salz 10 Proz. mehr genommen, dann tritt Flockung ein.

b) Paar NaCl—$MgCl_2$.

Tabelle XXV.

α) Erst wird NaCl eingeführt.

Proz. KoW NaCl	Proz. KoW $MgCl_2$	Proz. Additiv.
0	100	100
25	190	215
50	200	250
75	145	220
100	0	100

Starker Antagonismus.

Tabelle XXVI.

β) Erst wird $MgCl_2$ eingeführt.

Proz. KoW $MgCl_2$	Proz. KoW NaCl	Proz. Additiv.
0	100	100
25	88	113
50	83	133
75	78	153
100	0	100

Noch Antagonismus, aber viel geringer.

γ) NaCl und $MgCl_2$ werden gleichzeitig eingeführt.

Weder (25 Proz. KoW NaCl + 75 Proz. KoW $MgCl_2$), noch (50 Proz. KoW NaCl + 50 Proz. KoW $MgCl_2$), noch (75 Proz. KoW NaCl + 25 Proz. KoW $MgCl_2$) erzeugen eine Koagulation: deshalb Antagonismus. Nehmen wir jedesmal von jedem Salz 20 Proz. Überschuß, dann bekommen wir:

30 Proz. KoW NaCl + 90 Proz. KoW $MgCl_2$: keine Koagulation,
60 Proz. KoW NaCl + 60 Proz. KoW $MgCl_2$: keine Koagulation,
90 Proz. KoW NaCl + 30 Proz. KoW $MgCl_2$: keine Koagulation.

Aus diesen Ergebnissen geht unzweideutig hervor, daß die Reihenfolge der Kationen einen ausgesprochenen Einfluß auf die Koagulation ausübt.

E. Besprechung des Antagonismus.

Mit der Antagonismus-Erscheinung haben sich schon viele Autoren befaßt. Wir verwiesen schon an anderer Stelle auf Odén, der die schützende Wirkung von HCl gegenüber Elektrolyten durch eine selektive Adsorption des Chlorions zu deuten versuchte. Dagegen waren Freundlich und Scholz (loc. cit.) der Meinung, daß der Einfluß der Hydratation der Kationen auf die Hydratation des Sols wichtig war. Später bewies jedoch Weiser[8]), daß Antagonismus beim nichthydrophilen As_2S_3-Sol nicht auftritt, aber wohl bei den gut hydratisierten Cr_2O_3- und Fe_2O_3-Solen. Die Hydratation spielte also keine erste Rolle. Am As_2S_3-Sol trat Antagonismus zwischen Ba^{++} und $Li^+ > Na^+ > K^+$ auf, auch hier antagonisierten Na^+ und K^+ nicht gegenseitig.

Pauli und Valkó[9]) fragten sich, ob der Antagonismuseffekt nicht aufzuheben wäre, indem die Konzentrationen durch Aktivitäten ersetzt werden. Bei der Nachrechnung von Weisers Tabellen verschwand tatsächlich der Antagonismus für Ba—Li; in anderen Fällen half das Einführen der Aktivität nichts (u. a. nicht für Ce—Li an Odéns Sol, nach Daten von Freundlich und Scholz). Die Autoren behaupteten deshalb, daß der Antagonismus nicht durch den Rückgang der Ionenaktivität zu erklären sei.

1935 promovierte C. F. Vester in Utrecht mit einer Arbeit über den Antagonismus der Elektrolyte bei der Flockung von Suspensoiden[10]). Im Gegensatz zu Pauli-Valkó kam er zu dem Schluß, daß, mit entsprechenden Korrektionen, der Antagonismus doch mit der Ionenaktivität zu erklären wäre. Er berechnete die Aktivitäten an

[8]) H. B. Weiser, J. physic. Chem. **25**, 655, 742, 955 (1921).

[9]) W. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 199.

[10]) C. F. Vester, Het antagonisme der electrolyten bij de uitvlokking van suspensoïden, Diss. (Utrecht 1935).

Gemischen von Aluminiumnitrat—Kaliumsulfat und Thoriumnitrat—Natriumsulfat, und konnte feststellen, daß die wirkliche Aktivität der Ionen in der Tat weit unter der Ionenkonzentration lag, sobald die Salzkonzentration erhöht wurde. Obgleich der Maximumgipfel der Kurve tatsächlich ganz erheblich durch Einführung der Aktivitätsberechnung erniedrigt wird, bleibt unseres Erachtens das Phänomen nichtsdestoweniger bestehen. Vester war der Meinung, daß das Odénsche Sol von Freundlich und Scholz sich nicht eignete, die Theorie der Aktivitäten zu prüfen.

Da wir selbst über gut definierte Sole verfügten, haben wir es für interessant gehalten, in einigen Fällen die Aktivität der Ionen zu berechnen, und zwar an Systemen, die deutlich Antagonismus zeigten. Wir wählten hierzu die Paare H—Na, H—Mg, H—Ba und H—Al, aus den Tabellen XV bis XVII.

Berechnung der Aktivitäten:

Die Aktivität wird berechnet mit Hilfe der Formel

$$\xi = f_s \cdot c_s, \qquad (1)$$

in der f_s der Aktivitätskoeffizient des Ions s bei einer Konzentration von c Iongramm/Liter darstellt.

Der Aktivitätskoeffizient wird berechnet aus der Gleichung:

$$\log_{10} f_s = \frac{1}{2{,}303} \cdot \frac{\epsilon^2}{2\,DkT} \cdot \frac{z_s^2 \cdot \sqrt{\Gamma} \cdot \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}}}{1 + a\sqrt{\Gamma} \cdot \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}}}. \qquad (2)$$

Darin sind: $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten (1 Elektronladung); $N = 6{,}062 \cdot 10^{23}$ (Avogadrosche Zahl); $k = \frac{R}{N} = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ (Boltzmannsche Konstante); T = die absolute Temperatur; D = die dielektrische Konstante von Wasser; z_s = die Valenz des Ions; a = die mittlere Entfernung zwischen den Zentren zweier Ionen; Γ = die „ionale Konzentration", die wie folgt summiert wird:

$$\Gamma = \sum c_i z_i^2 = c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \ldots + c_n z_n^2 + \ldots$$

Stellen wir zur Vereinfachung:

$$g_T = \sqrt{\frac{4 \cdot N e^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}}$$

und

$$h_T = \frac{1}{2{,}303} \cdot \frac{e^2 g}{2\,DkT},$$

dann wird (2):

$$\log_{10} f_s = -h_T \cdot z_s^2 \cdot \frac{\sqrt{\Gamma}}{1 + a \cdot g_T \sqrt{\Gamma}}. \qquad (3)$$

Für verdünnte Lösungen kann man die Dimension der Ionen außer Betracht lassen, dann wird (3):

$$\log_{10} f_s = -h_T \cdot z_s^2 \sqrt{\Gamma}.$$

Vester (loc. cit.) berechnete als Wert für $h_{18°}$: 0,3531.

Bei unserer eigenen Berechnung müssen wir daran denken, daß im Sol schon ursprünglich anwesend sind: $0{,}54 \cdot 10^{-3}$ Iongramm S_5O_6'' und $1{,}08 \cdot 10^{-3}$ Iongramm H^+ (dissoziierte Pentathionsäure). Das wird natürlich nur da Einfluß haben, wo Elektrolytmengen in derselben Größenordnung angewandt werden. Für NaCl, dessen Konzentration relativ hoch ist, wurde die Aktivität nur annäherungsweise berechnet.

In den Tabellen XXVII bis XXX werden die Ergebnisse der Berechnungen zusammengefaßt. Es werden jedesmal der Aktivitätsfaktor und die Aktivität für die Ionen Na^+, Mg^{++}, Ba^{++} und Al^{++} mitgeteilt.

Tabelle XXVII. Aktivität von Na^+ im Sol (Paar HCl—NaCl).

HCl-Konzentrat. in Mäq./L.	NaCl-Konzentrat. in Mäq./L.	f_{Na^+}	ξ_{Na^+}
0 (Sol)	280	0,55	154
1	300	0,53	159
10	320	0,51	163
100	420	0,42	176
200	500	0,38	190
250	260	0,40	104

Tabelle XXVIII. Aktivität von Mg^{++} im Sol (Paar HCl—$MgCl_2$).

HCl-Konzentrat. in Mäq./L.	$MgCl_2$-Konzentrat. in Mäq./L.	$f_{Mg^{++}}$	$\xi_{Mg^{++}}$
0 (Sol)	4,60	0,66	3,04
1	4	0,66	2,64
10	7	0,51	3,57
100	22	0,20	4,40
200	90	0,07	6,30
250	54	0,07	3,78

Tabelle XXIX. Aktivität von Ba^{++} im Sol (Paar HCl—$BaCl_2$).

HCl-Konzentrat. in Mäq./L.	$BaCl_2$-Konzentrat. in Mäq./L.	$f_{Ba^{++}}$	$\xi_{Ba^{++}}$
0 (Sol)	2,80	0,71	1,99
1	2,60	0,70	1,82
10	2,40	0,57	1,37
100	2,30	0,23	0,53
200	3,40	0,12	0,41
250	3,50	0,10	0,35

Tabelle XXX. Aktivität von Al^{+++} im Sol (Paar HCl—$Al(NO_3)_3$).

HCl-Konzentrat. in Mäq./L.	Al-Konzentrat. in Mäq./L.	$f_{Al^{+++}}$	$\xi_{Al^{+++}}$
0 (Sol)	0,28	0,62	0,17
1	0,19	0,57	0,11
10	0,20	0,32	0,06
100	0,23	0,04	0,009
200	0,62	0,01	0,006
250	0,78	0,005	0,004

Bei der Analyse dieser Tabellen stellten wir folgendes fest: Mit Na^+ und Mg^{++} liegen die Aktivitätswerte stets höher als der Ausgangswert (KoW) des reinen Sols. Der Antagonismus wird also nicht aufgehoben. Dagegen ist die Verminderung der Aktivität von Ba^{++} und Al^{+++} bei steigender Säurekonzentration sehr wesentlich. Für das Paar HCl—$Th(NO_3)_4$ wurden die Aktivitäten nicht berechnet, weil hier Sensibilisierung auftritt, eine Erscheinung, die gewiß nicht durch Einführung von Aktivitäten aufzuheben ist. Weiter möchten wir noch die Aufmerksamkeit auf den oben erwähnten Einfluß der Reihenfolge des Elektrolytzusatzes und den damit zusammenhängenden Unterschied im Antagonismusgrad lenken, auch wieder eine Erscheinung, die nicht durch die Einführung der Aktivitäten aufzuklären ist: rufen doch die gleichen Mengen Elektrolyt das eine Mal Antagonismus, das andere Mal Additivität hervor.

Wir kommen also zur gleichen Schlußfolgerung wie Pauli und Valkó: In einzelnen Fällen wird der Antagonismus durch die Einführung der Aktivität aufgehoben, in anderen nicht. Zweifellos ist der Aktivitätskoeffizient ein wichtiger Reduktionsfaktor beim Antagonismus, aber mehr nicht.

Weil keine der oben erwähnten Theorien den Antagonismus erklärt, müssen wir eine andere Erklärung suchen. Tritt Antagonismus auf, dann bedeutet das, daß, wenn z. B. die H^+-Konzentration in einem Sol wächst, das Ba^{++}-Ion weniger imstande ist, sich mit den Gegenionen aus der Doppelschicht auszutauschen. Dieser Vorgang wurde übrigens durch Th. R. Bolam und J. J. Muir[11]) experimentell festgelegt, die den Austausch von H^+ und Ba^{++} in einem nicht-dialysierten Sol bei wachsendem Säuregrad bestimmten. Wenn die $[H^+]$ stieg, mußte mehr $BaCl_2$ zur Fällung des Schwefels hinzugefügt werden, aber gleichzeitig wurden auch nach und nach weniger Wasserstoffionen aus der Doppelschicht verdrängt.

[11]) Th. R. Bolam und J. J. Muir, J. chem. Soc. London **2**, 1022 (1933).

Die konkrete Doppelschicht der Mizellen kann nicht mehr Wasserstoffionen enthalten, als aktive negative Stellen an der Mizelloberfläche vorkommen. Wir dürfen annehmen, daß die Mizellen im Selmischen Sol mit Wasserstoffionen gesättigt sind, weil noch viel Säure in der intermizellaren Lösung vorhanden ist. Wird nun noch mehr Säure (HCl) hinzugefügt, dann können die Wasserstoffionen praktisch bloß in die diffuse Doppelschicht und in die intermizellare Lösung gehen, dabei wird natürlich gleichzeitig die eigentliche Doppelschicht eingedrückt und das Sol instabiler. Bringt man nun ein fremdes Gegenion in ein derartiges Sol, dann wird es sofort in Kompetition mit den schon vorhandenen Gegenionen treten. Es muß sich durch einen „Schwarm" von H^+-Ionen der diffusen Doppelschicht hindurcharbeiten, bevor es in der konkreten Doppelschicht zu einem Austausch kommen kann. Es ist also dieser Vorgang, der mehr oder weniger gehemmt wird.

Wir wissen, daß, bei gleicher Valenz, die größten Ionen am stärksten adsorbiert werden, diese werden also die geringste Mühe haben, sich auszutauschen und auch am wenigsten antagonisieren.

Auf der anderen Seite bringt die Hydratation der Ionen mit sich, daß der scheinbare Durchmesser (mit dem Wassermantel) größer ist als der wirkliche, röntgenographisch bestimmte. Das muß einen Einfluß auf die Beweglichkeit durch den Wasserstoffionenschwarm haben. Abgesehen von dem Unterschied in der Adsorptionsfähigkeit wird das K-Ion sich deswegen leichter durch den H-Schwarm bewegen als etwa ein Na- oder ein Li-Ion.

Dazu müssen wir dann noch daran denken, daß gut polarisierbare Ionen zweifellos auch im Kraftfeld der zahlreichen Wasserstoff-Ionen zurückgehalten werden und deswegen teilweise der Wandattraktion entwischen. So dürften z. B. Ba- und Sr-Ionen, die gut polarisieren, auch gut antagonisieren. Weil sie aber klein und schwach hydratisiert sind, gelangen sie anderseits doch ohne allzu viel Mühe in die konkrete Doppelschicht.

Auf diese Weise entsteht der Antagonismuseffekt aus einer Summe mehrerer interferierender Einflüsse, die sich schon mehr in der intermizellaren Lösung als in der Helmholtzschen Doppelschicht bemerkbar machen. Die gleichen Faktoren spielen auch beim Verdrängungsvermögen der Kationen eine Rolle, so zeigt es sich, daß z. B. bei den zweiwertigen Kationen der Antagonismus um so geringer ist, je größer die Verdrängungsfähigkeit ist.

Was wir oben in bezug auf den Einfluß des schützenden Ionenschwarmes in der intermizellaren Lösung erwähnten, gewinnt noch an Beweis-

kraft, wenn wir abermals die Ergebnisse des Einflusses der Reihenfolge der Kationen heranziehen. Wird erst ein mäßig adsorbierbares Kation (Na) eingeführt, das nicht sofort in die konkrete Doppelschicht, sondern weiter in die Lösung geht, dann wird das zweite, besser adsorbierbare Kation (Ba) in seinem Gange zur Mizellwand gehemmt, und es tritt Antagonismus auf. Wird aber erst Ba^{++} eingeführt, das sofort von der Mizellwand fixiert wird, dann hat auch das Na-Ion den Weg frei zum endgültigen Austausch mit den restierenden Wasserstoffionen der Doppelschicht, und der Antagonismus bleibt aus.

Man dürfte behaupten, daß mit dem Vorauskennen des Austauschvermögens der betreffenden Kationen der Antagonismus wenigstens qualitativ vorauszusehen ist.

Zusammenfassung.

1. An der Hand gut definierter Schwefelsole wird der Ionenaustausch quantitativ untersucht. Es wird hierbei bestätigt, daß der Austausch nur selten parallel mit der Hinzufügung von Elektrolyten verläuft (Austausch mit H^+).

Von den einwertigen Kationen muß viel mehr hinzugefügt werden, als austauschbare Gegenionen vorhanden sind. Ihrem Austauschvermögen nach liegen sie in der Reihenfolge $K > Na > Li$.

Von den zweiwertigen wechseln Ba^{++} und Sr^{++} um in dem Maße, in dem sie ins Sol gebracht werden; mit Ca^{++} ist der Austausch schon schwächer, mit Mg^{++} ist er von derselben Größenordnung wie für Li^+. Hier liegt das Verdrängungsvermögen in der Folge

$$Ba > Sr > Ca > Mg.$$

Das dreiwertige Al^{+++} ruft Koagulation hervor, bevor die Gegenionen ersetzt worden sind.

Das vierwertige Th^{++++} ist schwächer als Al^{+++}; hierdurch wird die Vermutung bestätigt, daß Thorium sich nicht mit seinen vier Valenzen an der Ausflockung beteiligt.

Das sechswertige Hexol-Ion eignet sich nicht zu quantitativen Messungen, weil es im sauren Milieu zersetzt wird.

2. Es wird weiter der Antagonismus zwischen H^+ und Na^+ einerseits und den einzelnen Kationen anderseits untersucht. Es wird hierbei beobachtet, daß die zweiwertigen Ionen durchschnittlich zu einem stärkeren Antagonismus führen als die einwertigen. Dabei liegen die zweiwertigen in der lyotropen Reihenfolge, wobei Mg^{++} am meisten antagonisiert. Das Paar H—Al antagonisiert stark, wogegen mit H—Th Sensibilisierung auftritt. Im allgemeinen ist der Antagonismus geringer mit Na^+ als mit H^+. Das Paar Na—K zeigt keinen Antagonismus. Der Einfluß der Reihenfolge bei der Hinzufügung der Elektrolyten wird gleichfalls untersucht; hierbei ergibt sich, daß der Antagonismus aufhört oder beträchtlich geringer wird, wenn erst das zweiwertige und nachher das einwertige Kation eingeführt wird.

Auf das Wesen vom Antagonismus wird weiter eingegangen. Durch Einführung der Aktivitätsberechnung wird die Erscheinung geringer, in den meisten Fällen hört sie jedoch nicht auf. Es wird die Meinung geäußert, daß der Strahl, die Hydratation, die Polarisierbarkeit und die Adsorptionsfähigkeit der Kationen sowie die Überlagerung dieser Faktoren den Antagonismus bedingen.

Nachtrag bei der Korrektur.

In einer früheren Arbeit[12]) haben wir schon darauf hingewiesen, wie sich mittels der Methodik der Strömungspotentiale kein Antagonismus zwischen H^+ und K^+ einerseits, K^+ und Ba^{++} andererseits am grobdispersen, gut gereinigten Schwefel nachweisen läßt.

Nachträglich haben wir nun den kolloiden Schwefel (nach Selmi) durch Aufkochen mit NH_4OH und gründliches Auswaschen einer schnellen Alterung unterzogen, und auch an diesem Schwefel mittels der Strömungspotentiale den Ionenantagonismus nachgeprüft, und zwar mit den Paaren H^+—Na^+ und H^+—Ca^{++}; mit keinem der erwähnten Kationenpaare trat Antagonismus auf, obschon das Paar H^+—Ca^{++}, wie aus der vorangehenden Arbeit hervorgeht, an kolloidem Schwefel einen ausgesprochenen Antagonismus zeigte. Weil die peptisierenden Polythionverbindungen bei der beschleunigten Alterung mit Absicht völlig zerstört und alle Elektrolytspuren weiter entfernt wurden, erkennt man hieraus sehr gut, wie der Antagonismus an kolloidem Schwefel ausschließlich durch diese Polythionverbindungen hervorgerufen wird[13]). Der gealterte „kolloide" Schwefel zeigt also genau dasselbe Verhalten wie der übliche grobdisperse Schwefel.

* * *

Beim Abschluß dieser Arbeit dürfen wir nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. Ruyssen für das Interesse, mit dem er den Fortschritt der Untersuchungen verfolgt hat, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

[12]) R. Ruyssen und E. O. K. Verstraete, Natuurwetensch. Tijdschr. 22, 93 (1940).

[13]) E. O. K. Verstraete, Natuurwetensch. Tijdschr. 24, 211 (1942).

Aus dem Chemischen Laboratorium des C. J. Lundbergs Läderfabriks A.-B., Valdemarsvik, Schweden.

Die Natur der Formaldehyd-Verbindungen der Eiweißkörper.

Von K. H. Gustavson (Valdemarsvik, Schweden).

(Eingegangen am 23. Januar 1943)

Die Wirkung des Formaldehyds auf Proteine ist von Interesse und Bedeutung für viele Zweige der Wissenschaft und Technik. Die desinfizierende Wirkung des Formaldehyds durfte auf seine Gerbwirkung auf die Eiweißbestandteile des Organismus zurückgeführt werden. Diese Gerbwirkung des Formaldehyds ist eine interessante Reaktion, bei welcher winzige Mengen aufgenommenen Aldehyds tiefgreifende Veränderungen der Eigenschaften der Proteine hervorrufen, wie beim Gerben tierischer Häute, beim Härten von Gelatinefilmen und Kaseinfasern (Lanital) sowie bei der Wasserverfestigung von Kaseinfarben[1]). Diese Reaktionen gehen unter milden Bedingungen vor sich. Auf der Formaldehydhärtung des durch Hitze und Druck plastizierten, geformten Labkaseins beruht, wie bekannt, die Herstellung solcher Kunststoffe wie Galalith[2]).

Über die Bindung des Formaldehyds durch Proteine ist viel gearbeitet worden[3]), aber in vielen grundlegenden Punkten sind unsere Kenntnisse noch sehr mangelhaft, besonders betreffend die Bindung des Aldehyds, die bei dieser Bindung aktiven Proteingruppen und das mögliche Vorkommen brückenartiger Querbindungen. Dieses Problem ist sehr kompliziert, da unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Proteinchemie noch sehr lückenhaft sind. Durch Modellversuche mit den Spaltprodukten der Proteine, vorwiegend Aminosäuren, sind aber doch die Grundlinien der primären Formaldehydbindung im Prinzip aufgeklärt[4]). Die Verankerung des Formaldehyds an den basischen Proteingruppen wird als Hauptreaktion angesehen. Die bekannte Formolmethode der Aminosäuretitrierung von Sörensen[5]) darf wohl als das klassische Vorbild der Formaldehydgerbung gelten. Die Klärung der p_H-Abhängigkeit dieser Reaktion wurde durch Bjerrum[6]) in seiner Zwitterionen-Theorie der Ampholyte gegeben. Erst im alkalischen Milieu werden die für die Formaldehydgerbung erforderlichen ungeladenen Aminogruppen geschaffen.

Für die Untersuchung des Protein-Formaldehyd-Systems bieten die Faserproteine, besonders Kollagen, große Vorzüge gegenüber den wasserlöslichen globulären Eiweißkörpern. Bei der Formaldehydbindung werden einfach bestimmbare Eigenschaften des Kollagens tiefgehend verändert, wie seine Hitzebeständigkeit (Schrumpfungstemperatur), sein Schwellungsgrad in Säuren und sein Widerstandsvermögen gegenüber tryptischer Spaltung[7]). Die basischen Gruppen des Kollagens, die in entladenem Zustande, in Form von NH_2-Gruppen, als Bindungsstellen dienen, zeigen bestimmte, wohl abgegrenzte Reaktionsbezirke in verschiedenen p_H-Gebieten. Das mechanisch und adsorptiv vom Kollagen aufgenommene Formaldehyd kann leicht entfernt werden. Weiter ist die Möglichkeit gegeben, gewisse reaktionsfähige Proteingruppen zu entfernen, um ihren Einfluß auf die Fixierung klarzulegen. Unsere bisherige Kenntnis der Formaldehydbindung an Kollagen und Proteine im allgemeinen darf wie folgt zusammengefaßt werden: Die Reaktion mit den primären Aminogruppen erhöht den Säurecharakter des Kollagens, weil basische Gruppen in neutrale Gruppen verwandelt werden[8]). Weiter folgt daraus eine Verringerung der Säurebindungskapazität[9]) und eine Erhöhung des Alkalibindungsvermögens[10]) und zugleich eine Verschiebung des isoelektrischen

[1]) O. Gerngroß, Formaldehydgerbung in W. Grassmann: Handbuch der Gerbereichemie II/2 (Wien 1939), 343.

[2]) C. Ellis, The Chemistry of Synthetic Resins (New York 1935) I, 585; R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Auflage (Dresden 1932), 522.

[3]) Siehe Literaturverzeichnis in J. H. Bowes und W. B. Pleass, J. int. Soc. Leather Chem. **23**, 365 (1939); J. H. Highberger und C. E. Retzsch, J. Amer. Leather Chemists Ass. **34**, 131 (1939).

[4]) A. Einhorn, Liebigs Ann. Chem. **343**, 207 (1905); E. Cherbuliez und E. Feer, Helv. chim. Acta **5**, 678 (1922); M. Bergmann, M. Jacobsohn und H. Schotte, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **131**, 18 (1923); A. K. Smith, P. Handler und J. M. Mrgudich, J. physic. Chem. **44**, 874 (1940); daselbst weitere Literatur.

[5]) S. P. L. Sörensen, Biochem. Z. **7**, 45 (1907).

[6]) N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **104**, 147 (1923).

[7]) R. Abegg und P. v. Schröder, Kolloid-Z. **2**, 85 (1907); A. W. Thomas und F. L. Seymour-Jones, Ind. Engng. Chem. **16**, 157 (1923); C. Schiaparelli und L. Careggio, Cuir techn. **13**, 70, 134 (1924); K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. **52**, 261 (1940); J. int. Soc. Leather Chem. **24**, 377 (1940).

[8]) H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. **310**, 25 (1900); **319**, 59, 287 (1901); **325**, 348 (1902).

[9]) E. Stiasny, Collegium **1908**, 132; O. Gerngroß, Collegium **1920**, 2; **1921**, 489.

[10]) O. Gerngroß und H. Löwe, Collegium **1922**, 229.

Punktes des Kollagens nach dem sauren Gebiet[11]). Im neutralen und besonders im alkalischen p_H-Gebiet verläuft die Reaktion sehr glatt.

Aus neueren Untersuchungen geht hervor[12]): In verdünnter (ca. 1proz.) wässeriger Formaldehydlösung sind ausschließlich die ε-Aminogruppen des Lysins im p_H-Bereich von 5 bis 8, und die Aminogruppen der Argininreste (Guanidyl) im p_H-Bereich > 8 verantwortlich für die irreversible Formaldehydbindung. Dabei reagiert maximal je ein Molekül CH_2O mit je einer Lysin-Aminogruppe. Die Funktion des alkalischen Reaktionsmilieus ist die Unterdrückung der Ionisation der geladenen Aminogruppen

$$(—\overset{+}{N}H_3 + \bar{O}H \rightarrow —NH_2 + H_2O).$$

In konzentrierter Formaldehydlösung tritt wahrscheinlich, besonders bei langdauernder Einwirkung, eine sekundäre Bindung ein, da die aufgenommene Formaldehydmenge das Bindungsvermögen sämtlicher basischer Proteingruppen übersteigt. Es wurde versucht, diese sekundäre Bindung auf eine Betätigung der Iminogruppe der Peptidbindung oder auf eine Aufnahme polymerisierter Formaldehydprodukte zurückzuführen[13]). Experimentell ist diese Frage nicht beantwortet. Spekulationen ohne irgendwelche experimentelle Stütze sind vertreten und mit erstaunlicher Sicherheit als Tatsachen postuliert worden[14]), obgleich sie im Lichte der kritischen Forschung als irrig zu bezeichnen sind.

Nach den modernen Gesichtspunkten der Eiweißchemie und der Gerbtheorie wird die Einwirkung von Formaldehyd in erster Linie als eine Verwandlung der lyophilen basischen Gruppen in lyophobe Gruppen aufgefaßt[15]). Die Reaktivität und das Schwellungsvermögen wird dadurch wesentlich vermindert. Eine solche einfache Veränderung der mit Formaldehyd reagierenden Proteingruppen genügt aber nicht, um die tiefgehende Erhöhung der Stabilität des Kollagengitters zu erklären, die sich in der verbesserten Heißwasserbeständigkeit und in dem vollständigen Widerstandsvermögen gegenüber eiweißspaltenden Agentien, wie Trypsin, äußert. Die inaktivierende Wirkung eines Gerbmittels auf bestimmte Proteingruppen reicht nicht aus, um den Gerbeffekt zu erklären. Es ist vielmehr unerläßlich, ergänzend eine Verfestigung der Einzelketten und der Mizellen des Proteingitters anzunehmen[16]). Der Gedanke einer Vernetzung der Proteinketten, die mit Hilfe des gebundenen Formaldehyds in Form von Querbindungen zwischen benachbarten Peptidketten zustande kommt, wurde von K. H. Meyer[17]) im Jahre 1929 ausgesprochen. Die Vernähung der Proteinketten als Erklärung der Stabilisierung des Kollagengitters hat sich als gerbtheoretisches Prinzip in den letzten Jahren durchgesetzt[18]) und experimentelle Bestätigung erhalten. Vom Standpunkt der Auffassung des Kollagens als eines Systems parallel gelagerter Proteinketten, die durch gewisse Valenzkräfte zu höheren Einheiten zusammengefaßt werden, sollte eine einfache Inaktivierung der basischen Proteingruppen eine verminderte Stabilität der Faserstruktur ergeben. Erniedrigte Schrumpfungstemperatur und größere tryptische Spaltbarkeit sollte demnach mit dieser Behandlung verbunden sein. Das Verhalten ist, wie bekannt, umgekehrt.

Die Hypothese der vernetzenden Wirkung des Formaldehyds wurde weiter von verschiedenen Seiten vertreten[19]), um die Vorgänge der Formaldehydgerbung zu erklären. So hat Küntzel besonders auf die regelmäßig und zahlreich vorkommenden Peptidgruppen hingewiesen, an welchen der Einbau von Methylen-Bindungen stattfinden soll. Diese Vernähung der Eiweißketten durch Hauptvalenz-Querbindungen an den Peptidgruppen ist nach Küntzels Ansicht für den Gerbeffekt wichtiger als die Inaktivierung der basischen Kollagengruppen. Andererseits ziehen Dyachenko und Shelpakova aus ihren Versuchsergebnissen den Schluß, daß im p_H-Bereich

[11]) O. Gerngroß und St. Bach, Collegium **1923**, 377.

[12]) J. H. Highberger und C. E. Retzsch, J. Amer. Leather Chemists Ass. **34**, 131 (1939); J. H. Highberger und J. S. Salcedo, J. Amer. Leather Chemists Ass. **35**, 11 (1940); **36**, 271 (1941); J. H. Bowes und W. B. Pleass, J. int. Soc. Leather Chem. **23**, 365, 451, 499 (1939).

[13]) O. Gerngroß, Gerberei in R. E. Liesegang: Kolloidchemische Technologie, 2. Auflage (Dresden 1932), 467.

[14]) E. R. Theis und W. Priestly, J. Amer. Leather Chemists Ass. **34**, 566 (1939); E. R. Theis und E. F. Ottens, ibid. **35**, 330 (1940); **36**, 221 (1941); E. R. Theis und A. R. Esterly, ibid. **35**, 563 (1940).

[15]) L. Meunier, Cuir techn. **19**, 60 (1930); J. int. Soc. Leather Chem. **14**, 153 (1930); **19**, 350 (1935).

[16]) Siehe A. Küntzel, Angew. Chem. **50**, 309 (1937); Kolloid-Z. **91**, 152 (1940).

[17]) K. H. Meyer, Biochem. Z. **208**, 23 (1929); K. H. Meyer und H. Mark, Aufbau der Hochpolymeren organischer Naturstoffe (Leipzig 1930), 186.

[18]) Zusammenfassung siehe K. H. Gustavson, Allgemeine Theorie des Gerbvorganges in W. Grassmann: Handbuch der Gerbereichemie, II/2 (Wien 1939).

[19]) A. Küntzel, Angew. Chem. **50**, 309 (1937); A. Küntzel und F. Prakke, Biochem. Z. **267**, 243 (1933); P. F. Dyachenko und K. F. Shelpakova, J. int. Soc. Leather Chem. **23**, 12 (1939); H. C. Holland, ibid. **23**, 215 (1939).

von 5—8 eine Verfestigung des Molekülgitters durch die Bildung von Methylenbrücken an den Lysin-Aminogruppen benachbarter Kollagenketten erfolgt, während bei p_H-Werten > 9 eine einfache Inaktivierung der Aminoguanidylgruppen ohne Verknüpfung der einzelnen Ketten stattfinden soll. Experimentelle Befunde sind gegen die Küntzelsche Auffassung anzuführen[20]), und die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bringen Beweise dafür, daß eine solche Peptidreaktion ohne Bedeutung ist für die Stabilisierung des Kollagengitters. Einwände[21]) gegen die theoretische Deutung der Untersuchung von Dyachenko und Shelpakova richten sich lediglich dagegen, daß die bei verschiedenen p_H-Werten reagierenden Bindegruppen unberücksichtigt blieben. Nach diesen Forschern sollte im p_H-Gebiet von etwa 5—8 ein Molekül Formaldehyd mit zwei Aminogruppen benachbarter Ketten unter Bildung eine $\overset{|}{\underset{|}{NH}} \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{\underset{|}{NH}}$-Brücke reagieren. Bei $p_H > 9$ sollte die gleiche Formaldehydmenge auf jede Aminogruppe kommen, wobei $CH_2{=}N$-Gruppen gebildet werden. Keine Einwände können gegen die Auffassung einer solchen Funktion der Aminogruppen im neutralen p_H-Gebiet angeführt werden, aber bei hohen p_H-Werten finden sicherlich beide Reaktionen statt.

Eine experimentell einwandfreie Feststellung der Natur der für die formaldehydstabilisierende Wirkung verantwortlichen Proteingruppen und die mögliche Betätigung der Peptidgruppen bei dieser Reaktion ist noch nicht gegeben worden. Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, einen solchen Beitrag zu leisten.

Vorausschickend sei hervorgehoben, daß bei einer vollständigen Inaktivierung der basischen säurebindenden Proteingruppen, wie sie durch Behandlung mit einer nicht quellenden[22]) Lösung von Naphthalinsulfonsäure (End-p_H-Wert = ca. 1,4) zustande kommt, die Schrumpfungstemperatur der Haut um ca. 15° C erniedrigt wird[23]). Die Vernichtung der Gesamtmenge der im Kollagengitter vorhandenen salzartigen Querbindungen ergibt also diesen Grad der Lockerung des Micellarverbandes. Naphthalinsulfonsäuren sind als Beispiele geeignet, da sekundäre und ergänzende Valenzwirkungen bei diesen einfachen, von koordinationsaktiven Substituenten freien aromatischen Substanzen ausgeschlossen zu sein scheinen. Die entgegengesetzte Wirkung des Formaldehyds auf die hydrothermale Stabilität des Kollagens ist nicht ohne Annahme einer stattfindenden Verfestigung der Struktur zu erklären.

Eingehend untersucht wurde die Formaldehydwirkung auf isoelektrisches Kollagen (gereinigte Blöße) sowie auf vollständig desaminierte und auf leicht desaminierte Kollagene (aus derselben neutralen Blöße). Hierbei wurden besonders die Heißwasserbeständigkeit (Schrumpfungstemperatur), der Schwellungsgrad der kollagenen Fasern und deren tryptische Verdauung untersucht. Diese primären Eigenschaften können als Wertmesser der stabilisierenden Wirkung der Gerbstoffe dienen.

Kollagen-Präparate.

Isoelektrisches Kollagen wurde aus einem gekälkten, leicht gebeizten Kalbfell hergestellt, das mit Ammoniumchlorid und dann mit 0,05 M Borsäurelösung neutralisiert und schließlich mit Wasser gründlich gewaschen war. Das leicht desaminierte Kollagen wurde durch Diazotierung dieser Blöße nach der Methode von Thomas und Foster[24]) (in essigsaurer Lösung) erhalten. Der Grad des Wegschaffens der primären Aminogruppen ist vom p_H-Wert der Diazotierungslösung abhängig. Eine vollständige Entfernung dieser Gruppen war unbedingt nötig. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei p_H-Werten von 2,0—2,5 eine vollständige Desaminierung dieser Gruppe ohne merkbare Veränderung der anderen Aminogruppen (Arginin) durchführbar ist. Durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung (p_H während der Reaktion = 2,5) wurde, wie in einer früheren Arbeit beschrieben ist[25]), ein geeignetes Präparat erhalten. In einigen Versuchsreihen wurde auch ein noch stärker desaminiertes Kollagen verwendet, bei dem die Diazotierung in Schwefelsäure-Natriumnitritlösung vom p_H ca. 2 erfolgt war. In dieser Probe ist wahrschein-

[20]) J. H. Highberger und I. S. Salcedo, J. Amer. Leather Chemists Ass. **35**, 11 (1940); J. H. Highberger und C. E. Retzsch, ibid. **34**, 131 (1939); K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. **52**, 261 (1940).

[21]) K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. **52**, 261 (1940).

[22]) M. Bergmann, W. Münz und L. Seligsberger, Collegium **1930**, 520.

[23]) K. H. Gustavson, Biochem. Z. **311**, 347 (1942).

[24]) A. W. Thomas und S. B. Foster, J. Amer. chem. Soc. **48**, 489 (1926); W. R. Atkin, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937), 13; D. I. Hitchcock, J. gen. Physiol. **4**, 733 (1921); **6**, 95 (1923).

[25]) K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. **52**, 261 (1940); betr. dem Einfluß des p_H-Milieus auf die Diazotierung siehe H. Plimmer, J. chem. Soc. **127**, 265 (1925); J. B. Speakman und A. Stott, J. Soc. Dyers Colourists **50**, 341 (1934).

lich mit Veränderungen der anderen basischen Gruppen zu rechnen. Die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Kollagenpräparate sind aus Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I.

Nr.	Bezeichnung	Proz. N	Proz. Asche	Milliäq. NH_2 entfernt	HCl-Bindungsvermögen in Milliäq. H pro 1 g Koll.	Verminderung der Säurebindung in Milliäq. pro 1 g Kollagen	Schrumpfungstemperatur in °C
1	Kollagen	17,76	0,05	0	0,96	0	69
2	Leicht desaminiertes Kollagen (in essigsauer Lösung)	17,39	0,05	0,26	0,65	0,31	68
3	Vollständig desaminiertes Kollagen (in Schwefelsäure von $p_H = 2,5$)	17,16	0,05	0,43	0,49	0,47	68
4	Vollständig desaminiertes Kollagen (in Schwefelsäure von $p_H = 2,0$)	16,92	0,05	0,60	0,45	0,51	69

Das verwendete Formaldehyd enthielt nur Spuren von Ameisensäure. Die p_H-Einstellung der verschiedenen Lösungen ist in der Tabelle angegeben. Bei diesen Versuchen wurde eine Blößenmenge entsprechend 4,00 g Kollagen mit 200 ccm Lösung mindestens 48 Stunden behandelt. Die p_H-Werte der Restlösungen wurden bestimmt. Um das überschüssige, mechanisch und absorptiv im Kollagen eingeschlossene Formaldehyd zu entfernen, wurden die behandelten Proben erst mit 500 ccm Lösung vom p_H-Werte des ursprünglichen Bades 2 Stunden geschüttelt, dann abgepreßt und diese Behandlung einmal wiederholt. Dann folgte eine vierstündige Behandlung unter Schütteln mit demselben Volumen Wasser. Dieses Waschen wurde dreimal wiederholt. Pressung und Spülen der Blöße wurde zwischen jeder Behandlung vorgenommen. Die gereinigten Proben wurden bei 100° C getrocknet und dann analysiert.

Die Menge gebundenen Formaldehyds wurde nach der Methode von Bowes und Pleass[26]) bestimmt. Das gebundene Formaldehyd wird darin mit N-Schwefelsäurelösung freigemacht und dann abdestilliert. Im Destillat wurde Formaldehyd nach der Romijnschen Methode bestimmt. Im chloridhaltigen Leder und in den daraus gewonnenen Brühen sowie auch bei vegetabilisch gegerbten Ledern versagte diese Methodik, und es wurde eine indirekte Bestimmung vorgenommen, bei der die gebundene Formaldehydmenge aus den Werten der Anfangs- und End-Konzentration der Lösung berechnet wurde. Diese Differenzmethode gab etwas höhere Werte des gebundenen Formaldehyds als die direkte Bestimmung. Bei der indirekten Methode wurden die Restlösung (4 g Kollagen in 200 ccm Formaldehydlösung) und die Waschwässer aus den vier folgenden einstündigen Ausschüttelungen vereinigt und das Gesamtvolumen auf ein Liter aufgefüllt.

Die Schrumpfungstemperatur wurde in einem selbstkonstruierten Apparate vom Typus des von Stiasny beschriebenen, bestimmt[27]). Der Schwellungsgrad ergab sich aus der Gewichtszunahme der von anhaftender Lösung befreiten Proben und wurde in Gramm in der Blöße vorhandenen Wassers pro 1 g Kollagen angegeben. Das verwendete Trypsin war ein Merck-Präparat von 40000 Fuld-Gross-Einheiten. Proben von je 1,00 g Kollagen wurden in 50 ccm 0,2proz. Trypsinlösung 24 Stunden bei 40° C behandelt. Der p_H-Wert von 7,8 wurde durch Zusatz von 0,2 g Kalziumkarbonat eingehalten[28]). Gleichzeitig wurden Kontrollversuche mit einem durch Kochen inaktivierten Trypsin angesetzt. Eine Inaktivierung des Trypsins durch freies und durch tryptische Hydrolyse freigemachtes Formaldehyd ist bei gründlich gereinigten Proben nicht zu befürchten, wie frühere Ergebnisse zeigten[29]).

[26]) J. H. Bowes und W. B. Pleass, J. int. Soc. Leather Chem. **23**, 365 (1939).

[27]) E. Stiasny, Gerbereichemie (Dresden 1931), 488.

[28]) W. Grassmann, Stiasny-Festschrift **1937**, 74. R. H. Marriott, J. int. Soc. Leather Chem. **16**, 6 (1932).

[29]) K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. **54**, 249 (1942).

1. Die Formaldehydfixierung durch Arginingruppen.

Die Menge des von leicht desaminiertem Kollagen gebundenen Formaldehyds ist in neueren Arbeiten von Bowes und Pleass[30]), wie auch von Highberger und Retzsch[31]) bestimmt und das Verhalten vollständig desaminierten Kollagens vom Verfasser[32]) untersucht worden. In einer anderen Arbeit wurde der Einfluß bestimmt, den Formaldehydsättigung auf die Wärmebeständigkeit eines, von primären Aminogruppen vollständig befreiten Hautkollagens ausübt. Bei der Behandlung desaminierten Kollagens in Formaldehydlösungen von $p_H = 11$ und 13 wurde keine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur beobachtet, während bei nativem Kollagen eine Erhöhung von 22° C gefunden wurde. Tabelle II zeigt einige Ergebnisse bei p_H-Werten von 8, 11 und 13. Der p_H-Wert von 8 wurde mit 0,2 g Kalziumkarbonat eingestellt. Für $p_H = 11$ diente Soda-Borax-Mischung und für $p_H = 13$ eine Natriumhydrat-Borax-Mischung. Die Lösungen der beiden höchsten p_H-Werte enthielten 4 Vol.-Proz. Natriumsulfat als schwellungsverhinderndes Mittel. Bei $p_H = 13$ war die Cannizzaro-Reaktion stark hervortretend, und nach einer 24stündiger Behandlung wurde eine Senkung des p_H-Wertes auf 12,5 beobachtet. Die übrigen Reihen wurden 48 Stunden behandelt. Der angegebene Schwellungsgrad stammt aus parallel mit den Hauptversuchen ausgeführten Reihen ohne Natriumsulfatzusatz.

Tabelle II.

	Keine Behandlung			$p_H = 8$			$p_H = 11$			$p_H = 13$		
	Kollagen	Vollst. desaminiert	Leicht desaminiert	Kollagen	Vollst. desaminiert	Leicht desaminiert	Kollagen	Vollst. desaminiert	Leicht desaminiert	Kollagen	Vollst. desaminiert	Leicht desaminiert
Geb. Millimol. Formaldehyd pro 1 g Koll.	0	0	0	0,31	0,02	0,12	0,72	0,28	0,38	0,94	0,46	0,58
T_S in °C	69	70	69	89	70	74	90	70	74	91	68	73
Tryptische Spaltung in Proz. urspr. Koll.	12	60	46	0	54	38	0	52	40	1	63	58
Schwellungsgrad in g H_2O pro 1 g Koll. (ohne Na_2SO_4)	2,3	2,4	2,3	1,7	2,5	2,5	1;8	4,2	3,9	1,7	5,6	5,4

Durch das Wegschaffen der Lysin-Aminogruppen des Kollagens vermindert sich die Formaldehydbindung um ca. 0,5 Millimol pro 1 g Kollagen bei der Gerbung in Lösungen von $p_H = 13$. In dieser Lösung tritt wahrscheinlich eine vollständige Absättigung der Gesamtaminogruppen des Desaminokollagens ein. Keine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur und keine Verbesserung des tryptischen Widerstandsvermögens sind davon bedingt. Der Schwellungsgrad des bei $p_H = 13$ behandelten Desaminokollagens ist in Lösungen ohne Neutralsalz größer als der des ursprünglichen Desaminokollagens.

Die Formaldehydbindung an den Arginingruppen führt also nicht zu einer Gerbung. In der stark alkalischen Formaldehydlösung sind polymerisierte Formaldehydformen nicht beständig. Eine mögliche Bindung solcher Produkte an Peptidbindungen ist also ausgeschlossen. Eine Kondensation zwischen Formaldehyd und Desaminokollagen mittels Peptidbindungen kommt als stabilisierender Faktor auch nicht in Frage, da Kollagen, wie auch Desaminokollagen, die gleiche Anzahl reaktionsfähiger Peptidgruppen tragen. Es geht weiter aus diesen Ergebnissen hervor, daß die mittels Lysin-Aminogruppen zustande kommende Gitterverstärkung des Kollagens durch die bei $p_H > 11$ hinzukommende Formaldehydbindung an den Arginingruppen nicht weiter ergänzt und verbessert wird. Die Vernetzung der Kollagenketten muß demnach an den ε-Aminogruppen der Lysinreste lokalisiert werden, wahrscheinlich durch Querbindungen benachbarter Aminogruppen naheliegender Ketten.

2. Die Formaldehydfixierung durch Kollagen und Desaminokollagen aus saurer und neutraler Lösung.

Die Polymerisation des Formaldehyds tritt leicht in saurer und neutraler Lösung ein, be-

[30]) J. H. Bowes und W. B. Pleass, J. int. Soc. Leather Chem. 23, 453 (1939).
[31]) J. H. Highberger und C. E. Retzsch, J. Amer. Leather Chemists Ass. 34, 131 (1939).
[32]) K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. 52, 261 (1940).

sonders in konzentrierter Lösung[33]). Es wurden deshalb Versuche mit Lösungen zunehmender Formaldehydkonzentration angesetzt. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle III hervor. Bei den Versuchen von $p_H = 1{,}0$ dienten Kollagen und Desaminokollagen als Substrate. Die Proben von je = 4,00 g Kollagen wurden in 100 ccm Lösung, enthaltend 5 Proz. Na_2SO_4, bezogen auf 0,12 N-Schwefelsäure, mit den angegebenen Formaldehydkonzentrationen 168 Stunden behandelt. Die Gleichgewichts-p_H-Werte waren 1,5 für Kollagen und 1,2 für Desaminokollagen. Bei diesen Versuchen ist besonders darauf zu achten, daß eine gründliche Entfernung des kapillar und adsorptiv von der Haut aufgenommenen Formaldehyds erreicht wird, um eine sekundäre Formaldehydbindung bei den graduell erhöhten p_H-Werten der Nachbehandlungslösung auszuschalten. Deshalb wurde zweimal mit den natriumsulfathaltigen Schwefelsäurelösungen ohne Formaldehyd je 2 Stunden geschüttelt. Dann folgte die Einstellung der Proben auf $p_H = 7$ durch Natriumazetat-Pufferlösung. Der Schwellungsgrad wurde in einer besonderen Reihe mit denselben Lösungen, aber ohne Natriumsulfat, festgestellt.

Tabelle III.

Nr.	Proz. Formaldehyd in der Lösung	Millimol. Formaldehyd gebunden von 1 g Kollagen	Ts in °C	Proz. tryptische Verdauung in Proz. urspr. vorhandenen Kollagens	Schwellungsgrad (in g H_2O pro 1 g Kollagen)
		Natives Kollagen $p_H = 1{,}5$			
1	0	0	60	12	6,1
2	1	0,10	62	5	5,6
3	2	0,13	65	2	5,4
4	3	0,16	69	0	5,3
5	5	0,28	75	0	4,7
6	10	0,37	78	0	4,2
7	20	0,42	81	0	3,6
		Vollständig desaminiertes Kollagen. $p_H = 1{,}2$			
1	0	0	62	61	2,95
2	1	0,03	60	63	2,90
3	2	0,12	63	60	2,94
4	3	0,18	63	61	2,91
5	5	0,28	64	62	2,95
6	10	0,31	64	62	3,05
7	20	0,37	57	65	3,67
		Natives Kollagen $p_H = 7{,}0$			
1	0	0	70	12	2,33
2	1	0,15	86	4	1,70
3	2	0,21	91	2	1,67
4	3	0,27	91	0	1,67
5	5	0,33	91	0	1,67
6	10	0,39	91	0	1,65
		Vollständig desaminiertes Kollagen. $p_H = 7{,}0$			
1	0	0	70	63	2,8
2	1	0,02	69	64	2,8
3	2	0,07	70	59	2,7
4	3	0,08	70	61	2,8
5	5	0,12	71	63	2,8
6	10	0,17	70	61	3,0

[33]) F. Auerbach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2833 (1905); F. Walker, J. physik. Chem. **35**, 1104 (1931); Ind. Engng. Chem. **23**, 1220 (1931); H. Staudinger, Ann. **474**, 218 (1929).

Einige Reihen wurden auch mit Formaldehyd-Salzsäurelösungen angestellt. Eine direkte Bestimmung der Formaldehydaufnahme konnte wegen des Versagens der Methode nicht ausgeführt werden. Nur die Werte der Schrumpfungstemperatur und des Schwellungsgrades liegen deshalb in Tabelle IV vor. Je 4,00 g Kollagen und Desaminokollagen wurden 144 Stunden in 100 ccm Lösung behandelt, die in bezug auf NaCl 0,2 M und in bezug auf HCl 0,1 N war.

Tabelle IV.

Nr.	Proz. Formaldehyd	Schwellungsgrad in g H_2O auf 1 g Koll.	Schrumpfungstemp. Ts in °C
1	0	5,2	48
2	1	4,1	49
3	2	3,8	55
4	5	3,2	58
5	10	3,0	68

Tabelle V illustriert den Einfluß, den eine Lösung von Formaldehyd, die in bezug auf Schwefelsäure 0,125 N und in bezug auf Na_2SO_4 0,3 M war und einen p_H-Wert von 1,0 besaß, auf Kollagen ausübt, das mit der obengenannten Säurelösung bis zum Gleichgewicht gepickelt war. Einwirkungsdauer: 168 Stunden.

Tabelle V.

Nr.	Proz. Formaldehyd	Schwellungsgrad in g H_2O auf 1 g Koll.	Schrumpfungstemp. in °C	
			direkt	n. d. Spülen
1	0	3,8	47	62
2	1	3,2	48	69
3	2	3,9	54	72
4	5	2,7	59	77
5	10	2,5	69	79

In der Reihe von $p_H = 7$ (Tabelle III) kommt bei Desaminokollagen nur eine kleine Formaldehydfixierung zustande, die wahrscheinlich in

einer Anlagerung von Formaldehyd an die Peptidgruppen besteht. Eine Stabilisierung ist damit nicht verbunden. Die gesteigerte Formaldehydaufnahme von nativem Kollagen aus Lösungen zunehmender Formaldehydkonzentration hat keinen Einfluß auf seine Stabilität. Die etwaige Bildung von Querbindungen zwischen naheliegenden Peptidgruppen dürfte also in diesem p_H-Gebiet auch in sehr starken Formaldehydlösungen nicht vorkommen.

Einleuchtend sind die Befunde bei den Versuchen im p_H-Gebiet 1,2—1,5. In diesem Fall ist eine ansehnliche Formaldehydbindung bei Desaminokollagen deutlich vorhanden. Diese Reaktion ist stark von der Formaldehydkonzentration der Lösung abhängig, aber eine Veränderung der hydrothermalen Stabilität, des Schwellungszustandes und des tryptischen Resistens des Kollagens ist damit nicht verbunden. Bemerkenswert ist der Befund, daß vollständig desaminiertes Kollagen gar keine Säureschwellung zeigt. Demnach ist nur die von den Lysin-Aminogruppen aufgenommene Mineralsäure für die Schwellung im saueren Gebiet verantwortlich, und dies gilt auch für das Eintreten eines Donnanschen Membrangleichgewichtes. In Säurelösungen höherer Formaldehydkonzentrationen findet indessen eine schwache Schwellung des Desaminokollagens statt. Die Behandlung des nativen Kollagens in starker Formaldehydlösung von $p_H = 1{,}5$ resultiert in einer bedeutenden Formaldehydfixierung, aber in verdünnten Lösungen ist die Aufnahme nur ganz gering. Eine wahre Gerbwirkung ist in konzentrierten Lösungen deutlich vorhanden, wie aus der erheblichen Verbesserung der Schrumpfungstemperatur, dem erhöhten Widerstandsvermögen gegenüber Trypsin und der verminderten Schwellung deutlich hervorgeht. In stark saurer Lösung liegen günstige Bedingungen für die Polymerisation des Formaldehyds vor. Die negativen Befunde bei den Versuchen mit Desaminokollagen bewiesen, daß polymerisierte Formaldehydmodifikationen nicht als gerbende Agentien wirken und weiter, daß eine Verknüpfung benachbarter Peptidgruppen durch Methylenbindungen nicht stattfindet, da die Bindungsmöglichkeiten der beiden Kollagenpräparate in dieser Hinsicht die gleichen sein müssen.

Die Gerbwirkung des Formaldehyds auf Kollagen im stark sauren Gebiet kommt wahrscheinlich durch andere Bindungsarten zustande. In erster Hand ist wohl mit einer Entionisierung der geladenen Aminogruppen und darauf folgend mit einer Brückenbildung an primären Aminogruppen zu rechnen.

Für die Kenntnis des Reaktionsmechanismus ist die verschiedene Zeitabhängigkeit der eintretenden Stabilisierung von Kollagen beim Gerben in Lösungen von $p_H = 1$ und 2 einerseits und in Lösungen von $p_H = 8$ andererseits von besonderem Interesse. Bei der neutralen Blöße war bei $p_H = 8$ eine Gerbdauer von 8 Stunden nötig, um die Diffusion und das Durchreagieren des Formaldehyds mit der Kollagenstruktur zu ermöglichen. Bei diesem p_H-Wert war die maximale Gerbwirkung, in Schrumpfungstemperatur gemessen, nach 8stündiger Behandlung erreicht[34]). Die stabilisierende und vernetzende Wirkung des Formaldehyds im neutralen und alkalischen p_H-Gebiet verläuft sehr schnell[35]). In Substraten ohne nennenswerte Diffusionshemmung, wie dünne Fischhäute, ist eine Einwirkungsdauer von höchstens einer Stunde erforderlich. Ganz anders liegen die Verhältnisse im stark sauren Gebiet, wo die stabilisierenden Vorgänge stark vom Zeitfaktor abhängig sind und das Gleichgewicht nur allmählich erreicht wird. Die graphische Darstellung (siehe Fig. 1) zeigt deutlich das verschiedenartige Verhalten der Haut beim Gerben im sauren und schwach alkalischen Milieu. Hierbei wurde eine 2proz. Formaldehydlösung verwendet. Die erhebliche Zeitabhängigkeit der Formaldehydreaktion in stark saurem Gebiet dürfte wahrscheinlich mit einer allmählich eintretenden Bildung aktiver Gruppen (entladene Aminogruppen) in Zusammenhang zu setzen sein. Eine Verschiebung des Gleichgewichts in der zwitterionischen Struktur in Richtung einer Entladung der Ammo-

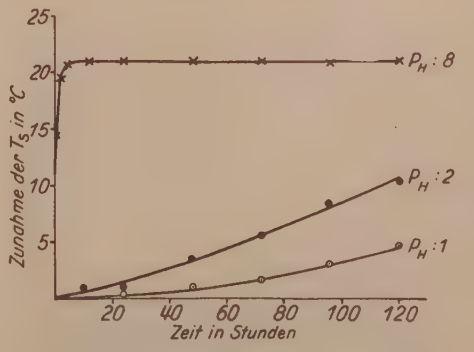


Fig. 1. Die Zeitabhängigkeit der Zunahme der Schrumpfungstemperatur (Ts) von Kollagen bei seiner Behandlung in sauren und schwach alkalischen Formaldehydlösungen.

[34]) Vgl. I. S. Salcedo und J. H. Highberger, J. Amer. Leather Chemists Ass. **36**, 271 (1941).

[35]) O. Gerngroß und J. R. Katz, Kolloid-Beih. **23**, 375 (1926); Kolloid-Z. **39**, 182 (1926).

niumionen wie: $-\overset{+}{N}H_3 \rightarrow -NH_2 + \overset{+}{H}$ durch den Massenwirkungseffekt des Formaldehyds scheint am besten zur Erklärung geeignet zu sein. Eine experimentelle Prüfung dieser Annahme wurde deshalb versucht.

3. Das Verhalten von Kollagen in Lösungen von Schwefelsäure und Formaldehyd.

Eine Bestimmung der Mineralsäurebindung von Kollagen bei verschiedenen Formaldehydkonzentrationen sollte Anhaltspunkte für die Kenntnis des Reaktionsmechanismus ergeben. Hautpulver, entsprechend 2,00 g Kollagen, wurde mit 50 ccm einer 0,1 N-Schwefelsäurelösung, enthaltend 4 Vol.-Proz. Na_2SO_4, und den in Tabelle VI angegebenen Formaldehydmengen 72 Stunden geschüttelt. In der Restlösung wurde die unverbrauchte Säuremenge durch Titration mit 0,01 N-Natronlauge (Methylrot) bestimmt. Die Schwefelsäurekonzentration der ursprünglichen, formaldehydhaltigen Lösung wurde auch titrimetrisch ermittelt. Tabelle VI gibt die Ergebnisse.

Tabelle VI.

Nr.	Proz. Formaldehyd der Lösung	Milliäq. H_2SO_4 geb. von 1 g Kollagen	Millimol. CH_2O geb. von 1 g Kollagen
1	0	0,96	0
2	1	0,88	0,07
3	2	0,84	0,20
4	5	0,78	0,38
5	10	0,74	0,51

Der Einfluß von Formaldehyd auf die Aufnahme von Salzsäure durch Hautpulver aus 0,12 N-Salzsäurelösung, die in bezug auf NaCl 0,4 M ist, geht aus den folgenden Ergebnissen hervor. Aus der reinen Salzsäurelösung wurde von Hautpulver 9,9 ccm 0,1 N HCl von 1 g Kollagen aufgenommen. Aus derselben Lösung mit 5 Vol.-Proz. Formaldehyd war der entsprechende Wert 9,0 ccm.

Mit erhöhtem Formaldehydgehalt der Säurelösung verschiebt sich wahrscheinlich das Gleichgewicht zugunsten der Lösung, infolge des Massenwirkungseffektes des Formaldehyds und der gleichzeitig stattfindenden Fixierung. Kollagen im Gleichgewicht mit Lösungen von $p_H < 4$ trägt nur geladene Aminogruppen[36]). Die Verschiebung des Gleichgewichts ist wahrscheinlich mit großem Widerstand von seiten der geladenen Gruppen verbunden. Durch die eintretende Fixierung des Formaldehyds an die freien, entladenen Aminogruppen wächst die Reaktion allmählich an Bedeutung und damit wird eine gradweise Stabilisierung des Kollagengitters erreicht. Aus Tabelle VI ist ersichtlich, daß die Äquivalente aufgenommenen Formaldehyds bedeutend größer sind als die Äquivalente verdrängter Schwefelsäure. Die Hauptmenge des gebundenen Formaldehyds (ca. $^2/_3$ bei der stärksten Formaldehydlösung) muß also von anderen als den basischen Proteingruppen, wahrscheinlich von Peptidgruppen, aufgenommen werden. Desaminokollagen, welches keine Lysin-Aminogruppen, aber die gleiche Anzahl Peptidgruppen enthält wie die des unvorbehandelten Kollagens, wird bei dieser Behandlung nicht verändert. Diese Ergebnisse dürfen also als Beweis dafür dienen, daß das an primäre Aminogruppen gebundene Formaldehyd die Vernähung der Proteinketten bewirkt. Gleichzeitig geht daraus die Nichtbeteiligung der Peptidgruppen an dieser Vernetzung hervor.

Es sei bemerkt, daß die Praxis die Notwendigkeit starker Formaldehydlösungen für die Härtung in stark saurer Lösung eingesehen hat. Für die Fixierung der Säureschwellung der Haut verwendet man starke Formaldehydlösungen, während, wie bekannt, die gewöhnliche Formaldehydgerbung in schwach alkalischem Bad bei niedriger Formaldehydkonzentration vor sich geht. Ein anderes Beispiel ist die Fixierung der Kaseinfasern (Lanital) in 5—10 Proz. Formaldehydlösung in starker Schwefelsäurelösung[37]).

Die säureverdrängende Wirkung des Formaldehyds auf Säure—Kollagen kann einfach und überzeugend mit Hilfe leicht chromierter Haut demonstriert werden. In einer früheren Arbeit[38]) wurde diese neutralisierende Wirkung des Formaldehyds in schwach saurer Lösung auf Chromleder untersucht, das proteingebundene Säure enthält. Bei der Formaldehydbindung wurde ferner eine bedeutende Verdrängung der hydrolytisch gebundenen Säure festgestellt. Dies geht aus den folgenden Versuchen mit zwei leicht chromgegerbten Lederstücken hervor, von denen das eine mit basischem Chromsulfat und das andere mit basischem Chromchlorid gegerbt war. Nach Gerbung und Waschen waren die Proben im p_H-Gleichgewicht mit einer Säurelösung von $p_H = 3{,}2$. Die in Schnitzel zerteilten Lederproben

[36]) L. J. Harris, Proc. Roy. Soc. **95**, 440 (1923); **97**, 364 (1925); **104**, 412 (1929); D. Jordan Lloyd und A. Shore, Chemistry of Proteins (London 1938), 291.

[37]) E. O. Whittier und S. R. Gould, Ind. Engng. Chem. **32**, 906 (1940).

[38]) K. H. Gustavson, Stiasny-Festschrift **1937**, 99.

wurden in Mengen, entsprechend 4,00 g Kollagen mit je 500 ccm einer Schwefelsäure bzw. Salzsäurelösung 48 Stunden geschüttelt. Diese Säurelösungen hatten einen p_H-Wert von 3,0 und enthielten verschiedene Mengen Formaldehyd. Nach dem Waschen wurden Zusammensetzung und Eigenschaften der Lederproben bestimmt. Die analytische Zusammensetzung der ursprünglichen Leder und ihre Vorgeschichte geht aus Tabelle VII hervor. Der Einfluß der Formaldehydnachbehandlung auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der beiden Leder zeigt Tabelle VIII.

Tabelle VII.

	Kollagen, gegerbt in 30% basischer Chromchloridbrühe. 20 g/Liter Cr_2O_3. 24 Stunden	Kollagen, gegerbt in 15% basischer Chromsulfatbrühe. 20 g/Liter Cr_2O_3. 24 Stunden
Von 1 g Kollagen geb. Milliäq. Cr_2O_3	1,76	0,84
Totalsäure in Milliäq.	0,73	0,82
Neutrale Säurereste in Milliäq.	0,06	0,10
Geb. Säure in Milliäq.	0,67	0,72
Azidität der von der Haut geb. Chromsalze	38	86
Ts in °C	91	89

Tabelle VIII.

	Chromchlorid-gegerbtes Leder Proz. CH_2O in der Lösung				Chromsulfat-gegerbtes Leder Proz. CH_2O in der Lösung			
	0	2	5	10	0	2	5	10
Proz. Azidität des von der Haut aufgenommenen Chromsalzes	37	31	29	27	86	82	80	78
Milliäq. Säure, verdrängt aus 1 g Kollagen	0,02	0,12	0,15	0,18	0,00	0,03	0,048	0,06
Millimol. CH_2O, gebunden von 1 g Kollagen	0	0,23	0,40	0,48	0	0,13	0,24	0,36
Ts in °C	92	98	99,5	100	89	96	98	99

Bei identischem p_H-Wert und gleichartigen Bedingungen bezüglich Einwirkung von Formaldehyd auf Chromleder zeigt das chromchloridgegerbte Kollagen größere Affinität zum Formaldehyd als das chromsulfatgegerbte. Ansehnliche Formaldehydmengen werden dabei gebunden. Die Äquivalente gebundenen Formaldehyds überwiegen auch hier die freigesetzten Säureäquivalente.

Der stabilisierende Effekt der Formaldehydbindung ist aus der erhöhten Schrumpfungstemperatur des behandelten Leders deutlich merkbar. Die neutralisierende Wirkung des Formaldehyds, die auch in diesem Fall wahrscheinlich durch den Massenwirkungseffekt des Formaldehyds auf das Gleichgewicht der zwitterionischen Struktur: $\overset{+}{\text{—}NH_3} \rightarrow \text{—}NH_2 + \overset{+}{H}$, zu erklären ist, dürfte in einiger Hinsicht dem Einfluß synthetischer Gerbstoffe vom Sulfosäuretypus an die Seite zu stellen sein, denn diese Verbindungen brauchen freie $\overset{+}{NH_3}$-Gruppen für ihre Reaktion. Der niedrige Hydrolysengrad der dabei gebildeten Kollagen-Sulfosäureverbindungen[38]) ist ausschlaggebend für den Verlauf und die Vollständigkeit der im sauren Gebiet stattfindenden Neutralisierung. Die stabilisierende Wirkung des Formaldehyds ist auch bei diesen Versuchen in bestem Einklang mit der Auffassung, daß durch den an die Lysin-Amingruppen benachbarter Ketten gebundenen Formaldehyd stabile Querverbindungen entstehen.

[38]) K. H. Gustavson, loc. cit.

4. Ergänzende Versuche.

Weitere Versuche wurden mit chloriertem Kollagen ausgeführt, das aus Kalbfellblöße nach der Methode von Sakaguchi, modifiziert von Highberger[39]), dargestellt wurde und teilweise oxydierte oder chlorierte Argininggruppen enthält. Dieses Kollagen hatte eine Säureäquivalenz von 0,73 Milliäq. pro 1 g Kollagen und einen N-Gehalt von 17,45 Proz., auf organische Substanz bezogen. Das desarginisierte Kollagen ergab beim Gerben in 2 Proz. Formaldehydlösung von $p_H = 7$ die gleiche Formaldehydaufnahme (0,27 Millimol pro 1 g Kollagen) und die gleiche Schrumpfungstemperaturerhöhung (23° C) wie das entsprechend behandelte unchlorierte Kollagen. Bei der Formaldehydgerbung in einer Lösung von $p_H = 13$ war die Heißwasserbeständigkeit der beiden

[39]) J. H. Highberger und I. S. Salcedo, J. Amer. Leather Chemists Ass. **35**, 11 (1940).

Kollagene ebenfalls übereinstimmend. Eine teilweise Entfernung der Seitenketten der Argininguppen (Guanidyl-Aminogruppen) ist also ohne Einfluß auf den gitterstabilisierenden Effekt des Formaldehyds. Dieser Befund steht in Einklang mit der Auffassung und den früheren Feststellungen, daß die Guanidyl-Aminogruppen nach ihrer vollständigen Absättigung mit Formaldehyd nicht befähigt sind, stabile Querbindungen zu bilden.

In diesem Zusammenhang verdient auch das Verhalten von Formaldehyd gegenüber einem Kollagen Interesse, dessen Gesamtheit an basischen, säurebindenden Gruppen vollständig irreversibel inaktiviert wurde. Eine solche, an die basischen Gruppen begrenzt bleibende Inaktivierung ergibt sich bei zweimaliger Behandlung von Kollagen mit Lösungen einfacher synthetischer Gerbstoffe von Sulfonsäurenatur, wie Tanigan DX und FC, in Lösungen vom End-p_H 1,0—1,5. Blößenstücke, entsprechend 10 g Kollagen, wurden mit 500 ccm einer 10proz. Lösung von kondensierter Kresolsulfonsäure (Tanigan DX) 24 Stunden behandelt. Nach Abpressen der Proben wurde die Behandlung noch einmal wiederholt. Das von ungebundenen Sulfonsäuren durch Waschen befreite Kollagen enthielt 34,5 Proz. gebundene Sulfonsäuren. Diese Probe zeigte ein Säurebindungsvermögen von 0,2 ccm 0,1 NHCl pro 1 g Kollagen und eine Schrumpfungstemperatur von 74° C. Nach Behandlung in einer pufferfreien 2 proz. Formaldehydlösung bei $p_H = 5$ setzte die Schrumpfung bei 76° C ein. Die kleine Erhöhung hängt wahrscheinlich mit dem Vorhandensein minderer Mengen von freien Aminogruppen zusammen. Dieselbe Hautblöße zeigte nach entsprechender Behandlung mit einer kondensierten Naphthalinsulfonsäure (Tanigan FC) 31,8 proz. gebundene Sulfonsäure, auf Kollagen bezogen, und eine Schrumpfungstemperatur von 71° C. Durch die obengenannte Formaldehydbehandlung wurde also die thermale Stabilität nur um 1° C verbessert. Die Inaktivierung der säurebindenden Gruppen des Kollagens verhindert demnach die Vernetzung des Kollagengitters, obgleich eine erhebliche Formaldehydfixierung durch das inaktivierte Kollagen stattfindet.

Ferner sind auch Versuche interessant und einleuchtend, die den Einfluß einer Formaldehydbehandlung auf die Eigenschaften vegetabilisch gegerbter Leder zum Gegenstand haben. Verschiedenartig vegetabilisch gegerbte Lederproben von je 4 g Kollagen wurden 48 Stunden in 100 ccm einer pufferfreien 2proz. Formaldehydlösung von $p_H = 5$ behandelt. Nach der Behandlung wurden die Proben mit 200 ccm Wasser 2 Stunden geschüttelt, abgesaugt und dieses Waschen viermal wiederholt. Die Restlösung und das Spülwasser wurden gesammelt und auf 1 Liter aufgefüllt. Die unfixierte Formaldehydmenge wurde dann nach der Methode von Romijn bestimmt und die vom Leder gebundene Formaldehydmenge durch Differenz des ursprünglich verwendeten und des zurückbleibenden Formaldehyds berechnet. Die direkte Bestimmung des gebundenen Formaldehyds durch Analyse des behandelten Leders hatte fehlerhafte und unregelmäßige Werte ergeben. Tabelle IX enthält auch die Zahlen des Säurebindungsvermögens der ursprünglichen Lederproben. Bei diesen Versuchen wurden Lederstücke entsprechend 1,00 g Kollagen 24 Stunden mit einer Lösung von 0,1 N Salzsäure behandelt.

Tabelle IX.

Nr.	Leder, gegerbt mit:	Ursprüngliches Leder: Proz. geb. Gerbstoff auf Kollagen bezogen	Ursprüngliches Leder: *Ts* in °C	Ursprüngliches Leder: Milliäq. HCl geb. von 1 g Kollagen	Formaldehydbehandeltes Leder: Millimol. CH_2O geb. 1 g Kollagen	Formaldehydbehandeltes Leder: *Ts* in °C	Formaldehydbehandeltes Leder: Erhöhung der *Ts* in °C
1	Mimosaextrakt	47,4	86	0,82	0,47	99,5	13,5
2	Tannin	56,8	84	0,76	0,30	91	7
3	Sulf. Quebrachoextrakt . .	45,6	85	0,79	0,54	99,5	15,5
4	Fichtenrindenextrakt . . .	60,1	82	0,79	0,44	96	14
5	Kontroll Blöße . . . . . (nicht behandelt)	0	69	0,96	0,33	86	17

Die gebundenen vegetabilischen Gerbstoffe sind wahrscheinlich sowohl an Peptidgruppen wie an basischen Gruppen des Kollagens verankert[40]). Bei den adstringenten Gerbstoffen scheint die Fixierung an den basischen Gruppen dominierend

[40]) W. Grassmann, Collegium **1937**, 136; A. Miekeley, Stiasny-Festschrift **1937**, 266; C. Felzmann, Collegium **1933**, 373; A. W. Thomas und M. W. Kelly, J. Amer. chem. Soc. **44**, 195 (1922); J. A. Wilson, Die Chemie der Lederfabrikation **2** (Wien 1931), 491.

zu sein, während die milden Gerbstoffe größtenteils mit den Peptidbindungen in Wechselwirkung treten[41]). Das Bindungsvermögen der vegetabilisch gegerbten Haut gegenüber Salzsäure beträgt noch 75—85 Proz. der Säurebindungskapazität des Kollagens.

Bemerkenswert ist die bedeutend größere Formaldehydbindung des vegetabilisch gegerbten Kollagens, im Vergleich mit dem unbehandelten Kollagen. Dies hängt wahrscheinlich mit einer sekundären Bindung des Formaldehyds an den fixierten Gerbstoffen zusammen. Die stabilisierende Wirkung ist erheblich, in vielen Fällen von derselben Größenordnung wie die des formaldehydgegerbten Kollagens. Die Ergebnisse zeigen, daß die Erhöhung der Schrumpfungstemperatur nicht in direktem Verhältnis zur Menge der freien säurebindenden Gruppen des Kollagens steht. Auch in diesem Fall muß wahrscheinlich mit komplizierten Reaktionen zwischen Formaldehyd und gebundenen Gerbstoffen zu rechnen sein. Es geht weiter aus den Zahlen in der Tabelle IX hervor, daß die vegetabilische Gerbung keine nennenswerte Inaktivierung der ionischen ε-Aminogruppen des Lysins verursacht. Die effektive Gerbwirkung des Formaldehyds auf vegetabilisch gegerbtes Leder ist von praktischer Bedeutung.

Für die Theorie der Formaldehydwirkung ist der Befund wichtig, daß Formaldehyd in organischen Lösungsmitteln einen vorzüglichen Gerbeffekt ausübt, vergleichbar mit dem oder besser als der in wässeriger Lösung[42]). Gasförmiges Formaldehyd, aus Paraformaldehyd hergestellt, wurde in wasserfreies Aceton, Äthanol, Dioxan und Benzol geleitet. In solchen Lösungen niedriger Dielektrizitätskonstante sind polymerisierte Formaldehydformen nicht existenzfähig und auch nicht das Methylenglykol, $CH_2(OH)_2$, da nur die monomere Form des Formaldehyds mit aktiven Karbonylgruppen darin vorkommt[43]). Die Mitwirkung dieser Modifikationen ist also bei der Behandlung mit Formaldehyd in organischen Lösungsmitteln ausgeschlossen. Die außerordentlich hohe Gerbeffektivität solcher Lösungen auf wasserfreies, acetondehydratisiertes Kollagen ist wahrscheinlich von vielen Faktoren abhängig, wie von dem Vorkommen der karbonylaktiven Form und vielleicht auch von der durch die niedrige Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels begünstigten Entladung der NH_3-Gruppen[44]).

Kollagen aus Fischhäuten, wie das der Dorschhaut, zeigt größere Reaktivität gegenüber koordinationsaktiven und hochpolymeren Gerbstoffen als Kollagen mammaler Herkunft von gleichem Zerteilungsgrad, was wahrscheinlich mit dem Vorkommen des größten Teils der Peptidgruppen des Fischkollagens in freier, nicht kompensierter Form, in Zusammenhang steht. In Hautkollagen der höheren Tiere ist der Hauptteil der Peptidbindungen wahrscheinlich durch innere Kompensation zwischen naheliegenden Gruppen und Ketten inaktiviert[45]). Fischkollagen zeigt bei $p_H = 7$—8, in 1—2 Proz. Formaldehydlösungen die gleiche Formaldehydfixierung und eine vergleichbare Schrumpfungserhöhung, wie das Kollagen aus Rindhaut. Eine sekundäre Formaldehydfixierung durch die freien Peptidgruppen des Fischkollagens wurde also nicht beobachtet. Bei der Bestimmung der Schrumpfungstemperatur von formolisiertem Dorschkollagen wurden höhere Werte gefunden, wenn die Probe direkt dem Gerbungsbad entnommen und nicht gereinigt war. So wurde z. B. in Dorschkollagen von $T_S = 45^0$ C nach 48stündiger Behandlung in 3 Proz. Formaldehydlösungen von $p_H = 8$ direkt eine T_S von 70^0 C ermittelt, während die Probe nach gründlichem Waschen schon bei 66^0 C schrumpfte. Diese Unstimmigkeit soll weiter untersucht werden.

Zusammenfassung.

Die irreversible Formaldehydaufnahme durch Kollagen und verschiedenartig desaminierte Kollagenpräparate sowie die damit veränderte Stabilität der Kollagene, wie ihre Heißwasserbeständigkeit (Schrumpfungstemperatur), ihr Quellungsvermögen und ihre tryptische Verdauung, wurden untersucht. Die Formaldehydbehandlung des Desaminokollagens in Lösungen von $p_H > 11$, bei welcher erhebliche Mengen von Aldehyd fixiert werden, führt nicht zu irgendeiner Verbesserung der genannten Eigenschaften. Das Formaldehyd, welches an der Aminogruppe des Argininrestes im Kollagen verankert ist, verfestigt nicht die Kollagenketten durch Brückenbindungen, die für die Kollagen stabilisierende Wirkung verantwortlich sind. Die bedeutende Verbesserung der Hydrothermostabilität, des tryptischen Widerstandsvermögens und der Quellungsresistenz des formaldehydgegerbten Kollagens hat wahrscheinlich in dem Entstehen stabiler Form-

[41]) K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. **53**, 324 (1941).

[42]) K. H. Gustavson, J. int. Soc. Leather Chem. **24**, 377 (1940); I. S. Salcedo und J. H. Highberger, J. Amer. Leather Chemists Ass. **36**, 271 (1941).

[43]) F. Walker, Ind. Engng. Chem. **23**, 1220 (1931); S. Schou, J. Chim. physique **26**, 72 (1929); J. H. Hibben, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2418 (1931).

[44]) L. Ebert, Z. physik. Chem. **121**, 385 (1926).

[45]) K. H. Gustavson, Svensk kem. Tidskr. **54**, 74 (1942); Biochem. Z. **311**, 347 (1942).

aldehyd-Querbindungen zwischen ε-Amino-Lysingruppen benachbarter Peptidketten seinen Grund. Die Einwirkung von Formaldehyd in stark saurer Lösung, wie im p_H-Bereich von 1—2, führt zu verminderter Säureaufnahme des Kollagens. Das hierbei gebundene Formaldehyd stabilisiert die Hautstruktur bei langdauernder Einwirkung merkbar, besonders in hochkonzentrierten Formaldehydlösungen. Desaminokollagen wird bei der entsprechenden Behandlung nicht verändert. Die Reaktion in saurer Lösung ist, im Gegensatz zu der Fixierung in neutraler und alkalischer Lösung weitgehend zeitabhängig und dürfte aus einem Massenwirkungseffekt des Formaldehyds auf die zwitterionische Proteinstruktur bestehen ($\overset{+}{\text{—}}NH_3 \rightarrow \text{—}NH_2 + \overset{+}{H}$), wobei das Gleichgewicht durch die Inaktivierung der freigesetzten, entladenen Aminogruppen durch Formaldehyd verschoben wird. Eine erhebliche Formaldehydaufnahme durch die Peptidgruppen findet wahrscheinlich bei allen Kollagenpräparaten statt, hat aber keinen Einfluß auf die Eigenschaften des Kollagens. Die verfestigende Wirkung des Formaldehyds auf Kollagen scheint an der ε-Aminogruppe des Lysinrestes lokalisiert zu sein. Das an Argininreste und an Peptidgruppen gebundene Formaldehyd übt keine stabilisierende oder vernetzende Wirkung auf Kollagen aus. Chromleder, das sich im Gleichgewicht mit Formaldehydlösungen von $p_H = 3$ befindet, bindet große Mengen Formaldehyd und erfährt gleichzeitig eine Verbesserung des Widerstandsvermögens des Kollagens. Dies trifft auch für vegetabilisch gegerbtes Leder zu. Wasserfreie Lösungen von Formaldehyd in Aceton, Äthanol, Dioxan und Benzol gerben mindestens ebensogut wie wässerige Lösungen von Formaldehyd.

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Ver. Dachpappenfabriken A.G., Schkeuditz.

Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, I.

Von H. Walther (Schkeuditz). (Eingegangen am 16. Februar 1943)

In einer Reihe von Berichten sollen praktische Erfahrungen und die Ergebnisse experimenteller und theoretischer Untersuchungen über das rheologische Verhalten von Suspensionen unlöslicher inerter Mineralmehle auf bituminöse Stoffe nach folgenden Gesichtspunkten zusammengefaßt werden:

I. Die stabilisierende Wirkung von Mineralpulvern auf Bitumen und verwandte Stoffe.
II. Auswahl und Untersuchung mineralischer Zusatzstoffe.
III. Viskositätsmessungen am System Bitumen-Mineralpulver.
IV. Einfluß verschiedener bituminöser Dispersionsmittel.

I. Die stabilisierende Wirkung von Mineralpulvern auf Bitumen und verwandte Stoffe.

Bei der Herstellung und Verarbeitung bituminöser Stoffe, also vorwiegend im bituminösen Straßenbau und in der Dachpappenindustrie, ist die Verwendung unlöslicher Zusatzstoffe, und zwar hauptsächlich von Mineralpulvern von großer Bedeutung. Ihre Bezeichnung als „Füllstoffe", aus der lediglich auf eine Streckung und Verbilligung geschlossen werden könnte, ist in den meisten Fällen nicht mehr angebracht und auch schon dadurch hinfällig geworden, daß besonders wirksame Mineralmehle teurer als das bituminöse Bindemittel selbst sind und die notwendige innige Vermischung einen recht erheblichen Apparat- und Arbeitsaufwand erfordert. Die Wirkung dieser vorzugsweise mineralischen Zusatzstoffe bezeichnet man meist als Stabilisierung des Bitumens, d. h. die Pulversuspensionen in Bitumen verhalten sich je nach Konzentration und Art bei Einwirkung deformierender Kräfte und bei thermischen Beanspruchungen durchweg günstiger als das Dispersionsmittel allein[1, 2, 3, 4]). Alle reinen bituminösen Stoffe — mengenmäßig stehen Steinkohlenteere und -peche und die Rückstände aus der Destillation asphaltischer Erdöle an erster Stelle — nehmen je nach den äußeren Bedingungen alle Zwischenstadien zwischen den Zuständen eines festen Körpers und einer Flüssigkeit an. Sie zeigen wegen ihrer komplizierten chemischen Zusammensetzung keinen definierten Schmelzpunkt, sondern erweichen kontinuierlich bei steigender Temperatur und erstarren ebenso

[1]) Wilhelmi, Mitteilungen der Versuchsanstalt für Straßenbau der Technischen Hochschule Stuttgart, Heft 4 und 7.
[2]) Suida und Schmölzer, Petroleum **1929**, 251.
[3]) Walther, Mitteilungen aus der Dachpappenindustrie **1940**, 71 und **1941**, 130.
[4]) Walther, Korros. u. Metallschutz **1941**, 351.

kontinuierlich und bei Einhaltung bestimmter Bedingungen auch reversibel bei sinkender Temperatur. Derselbe bituminöse Stoff verhält sich verschieden, je nach Stärke und Dauer der auf ihn wirkenden Kräfte. Bei kurz dauernden Schlag- oder Stoßbeanspruchungen ist er unter Umständen spröde wie Glas und zersplittert, bei langer Einwirkung auch sehr niedriger Spannungen, also etwa bei Einwirkung der Schwerkraft, fließt er nach und nach auseinander.

Diese starke Abhängigkeit der Viskosität bituminöser Stoffe von den äußeren Bedingungen macht sich naturgemäß auch nach ihrer Verarbeitung, z. B. zu Straßenbaustoffen, Dachpappen, Bautenschutzmitteln u. a. günstig oder ungünstig bemerkbar. So ist das Zusammenfließen der durch Spannungen der Bauwerksunterlage etwa entstandenen Sprünge und Risse in einer bituminösen Isolierung als „Selbstheilung" bekannt. Dagegen erweichen bituminöse Straßenbaustoffe und Dachdeckungsmaterialien durch die Sonnenbestrahlung unter ungünstigen Umständen so stark, daß sie zu tropfen beginnen, bzw. daß das durch Bitumen verklebte Mineralgerüst der Straßendecke sich unter der Verkehrslast verschiebt und lockert. Derartige Fehler können nicht einfach durch Verwendung eines härteren bituminösen Bindemittels vermieden werden, da unter Umständen dessen Kältebeständigkeit infolge größerer Sprödigkeit zu gering ist und ihrerseits zu Schäden führt. In solchen Fällen muß eine Stabilisierung des Bindemittels erfolgen, also die Verwendung etwa eines geblasenen Bitumens oder eines Steinkohlenteer-Sonderpechs mit ihrem flacheren Viskositäts-Temperaturverlauf[5]) oder am häufigsten und einfachsten der Zusatz stabilisierender unlöslicher Pulver, wie Steinmehl, gemahlene Kohle, Holzmehl u. a.

Die Wirkung unlöslicher Zusatzstoffe ist seit langem bekannt und durch die in der Industrie bituminöser Stoffe übliche Ermittelung konventioneller Kennzahlen leicht nachweisbar. Es werden deshalb zunächst einige dieser teilweise den Bedingungen der Praxis angepaßten Prüfmethoden und die Beeinflussung ihrer Ergebnisse durch den Zusatz verschiedener unlöslicher Pulver beschrieben.

Unlösliche Zusatzstoffe verändern offensichtlich zunächst die Härte bzw. den Weichheitsgrad der Mischungen. Die Beeinflussung des Weichheitsgrades des Bitumens durch Zusatz von Mineralmehlen wird durch die Erhöhung des Erweichungspunktes nach Krämer-Sarnow oder nach der Ring- und Kugelmethode nach

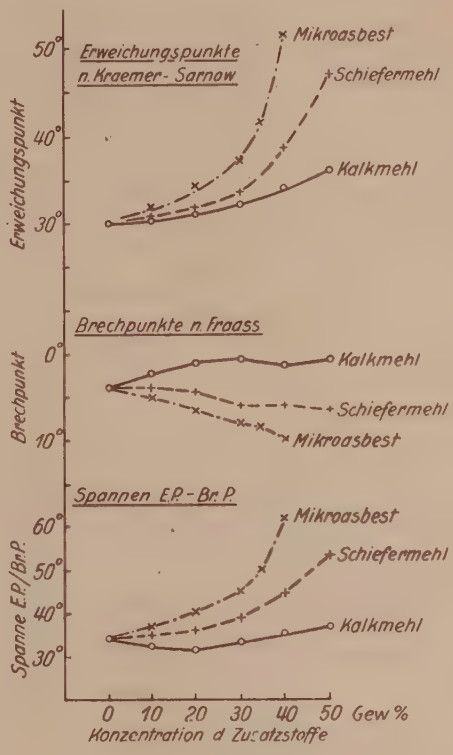


Fig. 1

DIN 1995 U 5 und U 4 gemessen. Der Erweichungspunkt ist die Temperatur, bei welcher eine Bitumenschicht bestimmter Dicke bei gleichmäßiger Erwärmung durch eine bestimmte Quecksilbermenge bzw. eine Stahlkugel bestimmter Abmessungen durchbrochen wird. Aus dem Diagramm Fig. 1 ist z. B. die verschieden starke Wirkung der drei mineralischen Zusatzstoffe Kalkmehl als Beispiel einer vorwiegend korpuskularen Zerteilung eines Minerals, Schiefermehl mit größeren lamellaren Teilchen und mit zunehmender Feinheit steigendem Anteil an korpuskularen Partikeln und Mikroasbest[6]) mit fibrillaren Teilchen zu erkennen. Als Dispersionsmittel diente ein normales Steinkohlenteerpech. Bei einer Zusatzmenge von beispielsweise 40 Gew.-Proz. beträgt die E. P. Erhöhung durch Kalkmehl 4°, durch Schiefermehl 8,5° und durch Mikroasbest 21,5° Schlüsse auf eine Erhöhung der Plastizität durch diese Zusätze sind jedoch aus ihrem Einfluß auf eine Weichheitskennzahl noch nicht möglich, sondern erst bei Betrachtung der Spanne zwischen wenigstens zwei Kennzahlen. Als zweite

[5]) Walther, Korros. u. Metallschutz **1942**, 195.

[6]) Die Bezeichnung „Mikroasbest" ist unter Nr. 522590 als Warenzeichen geschützt.

Weichheitskennzahl wurde der Brechpunkt nach Fraass nach DIN 1995 U 6 bestimmt, dessen Beeinflussung durch diese Zusatzstoffe wieder aus Fig. 1 ersichtlich ist. Der Brechpunkt ist die Temperatur, bei welcher ein Bitumenfilm bestimmter Dicke bei stetiger Abkühlung die ersten Risse zeigt; dabei wird er abwechselnd um ein bestimmtes Maß aufgewölbt und gestreckt. Mit steigendem Zusatz von Kalkmehl steigt der Brechpunkt der Mischungen langsam an. Bei Schiefermehlzusatz erfolgt dagegen eine deutliche Herabsetzung des Brechpunktes und noch mehr bei Mikroasbestzusatz. Diese Wirkung, die für die Herstellung plastischer Massen von großer Bedeutung ist, kommt erfahrungsgemäß vorzugsweise den mineralischen Zusatzstoffen zu, deren Teilchen deutlich anisodimensionale Form haben. In Diagramm Fig. 1 sind auch die Temperaturspannen zwischen Erweichungs- und Brechpunkt aufgezeichnet. Bei dem reinen Steinkohlenteerpech beträgt sie 34°, durch Zusatz von Kalkmehl wird sie nur wenig beeinflußt, aber durch den Zusatz von Schiefermehl und besonders Mikroasbest stark vergrößert. Bei 40 Proz. Kalkmehlzusatz beträgt die Vergrößerung dieser Spanne nur 1°, durch dieselbe Menge Schiefermehl wird sie um 10,5° vergrößert und mit 40 Proz. Mikroasbest sogar um 27,5°.

Diese bei der Brechpunktbestimmung beobachtete günstige Wirkung des Mikroasbestes auf die Biegeeigenschaften bituminöser Mischungen ist auch aus technischen Untersuchungen bekannt. Zum Beispiel sind folgende Biegefestigkeiten an Mischungen aus 50 Proz. Bitumen und 50 Proz. Füllstoff festgestellt worden[7]), bei denen

Tabelle I.

Füller-Zusammensetzung		E.P.R.u.K.	Biegefestigkeit
Zement Proz.	Mikroasbest Proz.	Grad	kg/cm²
45	5	68	4,6
40	10	71	5,0
30	20	78	5,5
20	30	90	6,8
10	40	105	9,1
Kalkmehl Proz.	Mikroasbest Proz.		
50	0	62	3,2
45	5	67	4,1
40	10	70	4,5
30	20	77	5,4
20	30	88	6,8
10	40	100	8,6
0	50	127	11,3

[7]) Bitumen 1932, 190.

der stets gleich bemessene Mineralanteil steigende Mengen an Mikroasbest enthielt (Tab. I).

Trotz erheblicher Steigerung des Erweichungspunktes ist also die Biegefestigkeit durch den Mikroasbestzusatz wesentlich erhöht worden.

Noch besser kann die Erhöhung der Plastizität durch Zusatz unlöslicher Pulver mittels der beiden folgenden Methoden gemessen werden, bei denen die Verformungsgeschwindigkeit ganz verschieden groß ist, nämlich durch Fließproben unter geringer, aber lange dauernder Schubspannungen und Schlagproben.

Die Fließlängen werden nach DIN 1996 U 95 bestimmt, indem 10 mm dicke Probezylinder des Peches oder der Pulversuspension in Pech auf einem unter bestimmten Winkel geneigten Wellblech der Einwirkung höherer Temperaturen ausgesetzt werden. Die dabei auftretende Verlängerung wird als Fließlänge gemessen. Die an den Mischungen mit den erwähnten drei Zusatzstoffen ermittelten Fließlängen sind im Diagramm Fig. 2 aufgezeichnet. Während sowohl bei Kalkmehl wie bei Schiefermehl ein 20proz. Zusatz praktisch noch ohne Einfluß auf die Fließlänge bleibt, wird diese durch den 35proz. und besonders durch den 50proz. Zusatz stark verringert. Erwartungsgemäß ist bei Verwendung von Mikroasbest die günstige Wirkung auf die Fließlänge in der Wärme noch erheblich größer. Die Mischung aus Weichpech und 40 Proz. Mikroasbest fließt z. B. bei einer Neigung von 15° und einer Temperatur von 55° überhaupt nicht mehr. Die Fig. 3—5 zeigen die Fließbleche nach Beendigung der Versuche.

Der Einfluß schnellwirkender verformender Kräfte kann durch die Kugelfallprüfung nach DIN 1996 U 66 untersucht werden. Man läßt 50 g schwere Massekugeln aus steigender Höhe auf eine Stahlplatte fallen und bestimmt die Höhe, bei welcher die Kugeln zerspringen. Die ermittelte Fallhöhe wird durch die Feststellung ergänzt, ob die Kugeln in wenige Teile zerspringen oder in viele kleine Teilchen zersplittern. Für die oben beschriebenen Pech-Mineralpulver-Mischungen sind die bei 0° bestimmten Fallhöhen in das Diagramm Fig. 6 eingezeichnet. Die Kurven zeigen deutlich, wie sich gerade bei dieser Plastizitätsprüfung der Einfluß der Teilchenform, hauptsächlich also die günstige Wirkung fibrillarer Partikeln, bemerkbar macht.

Die vorstehenden Ausführungen über die Herstellung plastischer Massen z. B. aus Steinkohlenteerpechen sollen weiter durch ein in ähnlicher Form häufig vorkommendes Beispiel ergänzt

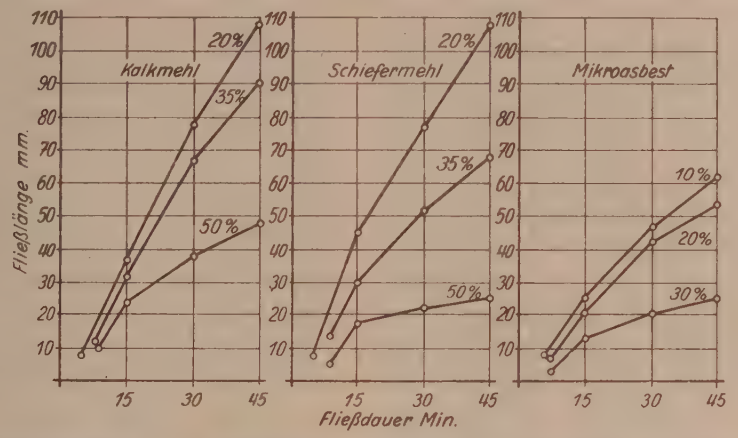
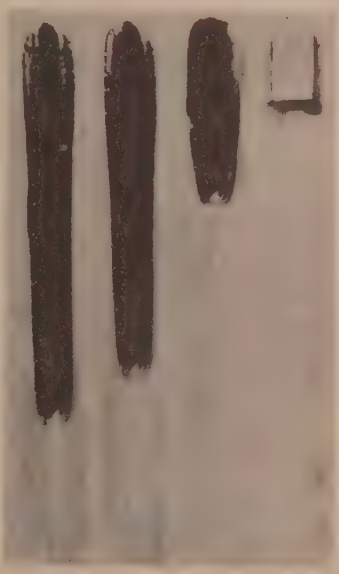


Fig. 2

20 % 35 % 50 %
Kalkmehl
Fig. 3

20 % 35 % 50 %
Schiefermehl
Fig. 4



10 % 20 % 30 % 40 %
Mikroasbest
Fig. 5

werden[8]). Es wurde die Aufgabe gestellt, mit drei Füllstoffen wieder verschiedener Kornform, also mit Kalkmehl, Schiefermehl und Mikroasbest, plastische Massen etwa für die Ummantelung von Stahlgerüsten oder Stahlrohren herzustellen, deren Wärmebeanspruchung einen Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow von 60° verlangte. Versuche ergaben, daß dieser Erweichungspunkt durch folgende Zusätze erreicht werden konnte:

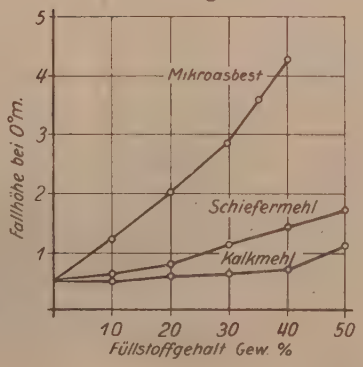


Fig. 6

[8]) Walther; Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 1941, 435.

1. Steinkohlenteerpech ohne Zusatz, E. P. 60°;
2. Steinkohlenteerpech E. P. 55° + 40 Proz. Kalkmehl;
3. Steinkohlenteerpech E. P. 50° + 40 Proz. Schiefermehl;
4. Steinkohlenteerpech E. P. 34° + 40 Proz. Mikroasbest.

Die Prüfung dieser vier Massen ergab:

Tabelle II.

	ohne Zusatz	mit 40 Proz. Kalkmehl	mit 40 Proz. Schiefermehl	mit 40 Proz. Mikroasbest
Erweichungspunkte	60°	60°	60°	60°
Brechpunkt	30°	28°	21°	2°
Spanne E. P./Brechpunkt	30°	32°	39°	58°
Fallhöhe bei 20°	30 cm	73 cm	163 cm	über 15 m
Fließlänge bei 70° während $3^1/_2$ Stunden	70 mm	67 mm	59mm	6 mm

Das Endstadium des Fließlängenversuches zeigt Fig. 7.

Fig. 7

Ein Vergleich der Kennzahlen aus obiger Übersicht erweist die großen Möglichkeiten zur Plastifizierung von Steinkohlenteerpechen und bituminösen Stoffen überhaupt durch mineralische Zusatzstoffe. Es wird allerdings mit Rücksicht auf die Verarbeitungsmöglichkeit durch Gießen oder Spachteln nicht immer angängig sein, solche Zusätze nach Menge und Art optimal auszuwählen, jedoch wird sich wohl stets ein Weg finden, etwa durch Verwendung von Mischungen verschiedener Füllstoffe oder durch Änderung des Arbeitsverfahrens, die gewünschte Wirkung zu erzielen.

Schließlich sei an dieser Stelle auf die Ergebnisse umfangreicher Prüfungen in Amerika hingewiesen, welche die Beeinflussung der Wetterbeständigkeit bituminöser Filme durch Zusatz von Mineralmehlen betreffen. Strieter[9]) stellt dabei fest: „Bitumenschichten mit mineralischen Zusatzstoffen waren in allen Fällen wetterfester als reine Bitumenschichten. Die Art der verwendeten Zusatzstoffe ist auf die Dauerbewährung von größtem Einfluß. Blättriger Talkum erwies sich als ausgezeichneter Füllstoff. Im Gegensatz dazu verhielten sich die Mischungen aus Bitumen und Quarzmehl immer fast ebenso ungünstig wie reines Bitumen. Mischungen mit Kalkmehl schnitten sowohl bei der Außenlagerung als bei der Schnellprüfung erheblich schlechter ab als Mischungen mit Schiefermehl. Feinere Füllstoffe zeigten stets ungünstigere Ergebnisse als gröbere und führten zu starken Rißbildungen."

Diese Erfahrungen decken sich mit den in Deutschland gemachten Beobachtungen über die Wetterbeständigkeit gefüllter Bitumenschichten, wie sie hauptsächlich in den dünnen Deckschichten von Dachpappen vorliegen. Auch hier hat sich z. B. Schiefermehl besser bewährt als Kalkmehl und dieses wieder wesentlich besser als Quarzmehl. Ebenso wurde immer wieder festgestellt, daß ein hinsichtlich seiner Kornverteilung sehr einheitlicher Füllstoff eher und stärker zur Rißbildung neigt als ein Füllstoff mit einer längeren Siebkurve. Allerdings spielt für die Bewährung eines Zusatzstoffes nicht nur die Korngröße eine wichtige Rolle, sondern auch die Kornform, da diese entscheidend die innere Oberfläche der Füllstoffe bestimmt und bei anisodimensionaler Kornform die Biegeeigenschaften der Mischungen günstig beeinflußt und die Neigung zur Rißbildung verhindert. Die Fig. 8 und 9 zeigen zwei gealterte farbige Dachpappen. Die auf Fig. 8 erkennbare starke Aderbildung ist bei gleichem

[9]) Strieter, Nat. B. of St. R. P. **1938**, 1073

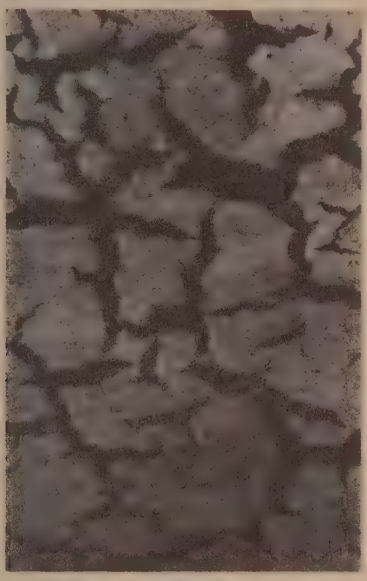


Fig. 8

Fig. 9

Füll- und Farbstoffgehalt und bei gleichem Bindemittel dadurch vermieden worden (Fig. 9), daß an Stelle eines korpuskularen Füllers ein fibrillardisperser Füllstoff verwendet wurde.

Die durchweg günstige Wirkung von Mineralmehlen auf bituminöse Stoffe kommt naturgemäß erst dann voll zur Geltung, wenn der Mischvorgang einwandfrei erfolgt, also zu einer luftfreien Mischung mit vollständiger Dispergierung auch sehr feinpulvriger Mineralanteile führt. Dies wird zwar durch Wahl einer genügend hohen Mischtemperatur mit daraus folgender niedriger Viskosität des bituminösen Bindemittels erleichtert und auch durch Anwärmen des Mineralmehls selbst, jedoch kann erfahrungsgemäß die Zerteilung feiner Zusammenballungen der Zusatzstoffe nur durch intensiv wirkende mechanische Einrichtungen erreicht werden. Es sind sogar Vorschläge gemacht worden[10]), das Bitumen und den darin zu verteilenden Füllstoff im Luftstrom vernebelt zu mischen, wodurch die praktisch höchstmögliche Dispergierung erzielt wird, bei der die Kornfeinheit des Füllers voll erhalten bleibt.

Wie sehr z. B. die Wetterbeständigkeit dünnere Filme aus Bitumen und Mineralmehlen von der Güte der Vermischung abhängig sein kann, zeigen folgende Versuche über die Wasseraufnahme.

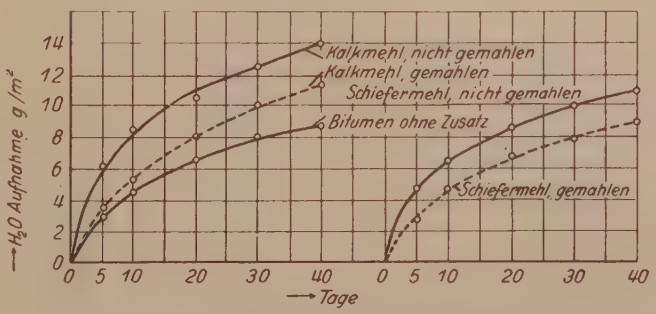


Fig. 10. H_2O-Aufnahme von Bitumen-Füllermischungen.

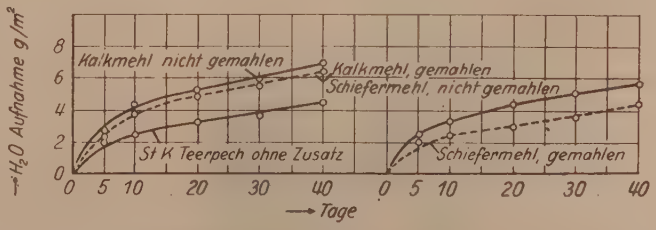


Fig. 11. Wasseraufnahme von St.-K.-Teerpech-Füllermischungen.

[10]) Schweiz. P. 188824.

nahme[11]) derartiger Mischungen: Es wurden 3 mm dicke füllstoffhaltige bituminöse Schichten auf Glasplatten aufgeschmolzen und 40 Tage in destilliertem Wasser gelagert und ihre Wasseraufnahme ermittelt. Als Bindemittel wurden Mexikobitumen und Steinkohlenteer-Weichpech verwendet, beide mit einem E. P. von 40° und als mineralische Zusatzstoffe je 40 Proz. Kalkmehl und Schiefermehl. Bei der einen Versuchsreihe wurde der Füllstoff in das aufgeschmolzene Bitumen nach und nach mit dem Spatel eingerührt, bis die Mischung homogen erschien. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde nach dem Einrühren die Mischung einige Zeit im Mörser gerieben, also in ähnlicher Weise homogenisiert, wie es beim Vermahlen von Füllstoffen und Pigmenten mit Lackbindemitteln auf dem Walzenstuhl geschieht. Die Ergebnisse der Wasserlagerung sind in dem Diagramm Fig. 10 und 11 aufgezeichnet. In allen Fällen hat die intensivere Vermischung zu einer wesentlich geringeren Wasseraufnahme geführt, die ihrerseits eine größere Wetterbeständigkeit garantiert.

[11]) Walther, Mitteilungen aus der Dachpappenindustrie **1940**, 89.

Zusammenfassung.

Geeignete Mineralpulver stabilisieren Bitumen und verwandte Stoffe durch Erhöhung des Erweichungspunktes und Erniedrigung des Brechpunktes sowie durch Erhöhung des Fließwiderstandes bei hohen und Herabsetzung der Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen. Sie erhöhen die Wetterbeständigkeit von Bitumenfilmen und verbessern bei geeigneter Kornform die Filmstabilität durch Verminderung der Rißneigung.

Aus dem Chemischen Laboratorium des Technischen Instituts für Geometer in Parma, Italien.

Die Kohäsion des festen Benzols im Schmelzpunkt.

Von Giordano Bruni (Parma, Italien).[1])

(Eingegangen am 16. Februar 1943)

Reinstes Benzol (wie es von der Firma Carlo Erba in Mailand zur Ebullioskopie geliefert wird) wird in einem parallelepipedförmigen Gefäß zu einer ungefähr 4 mm dicken Schicht gefroren. Das Abkühlen muß langsam ausgeführt werden, wenn man eine feste, möglichst spaltungslose Masse erhalten will.

Schmelzendes Eis dient vortrefflich diesem Zwecke, da seine Temperatur nur 5,4° unter jener des Gefrierpunktes des Benzols liegt. Kälte erzeugende Mischungen von niedrigerer Temperatur (Eismischungen mit Salzen oder Mischungen mit festem Kohlensäureanhydrid) sind auszuschließen, denn sie verursachen eine zu rasche Erstarrung und bilden sehr kleine, miteinander kaum vereinigte Benzolkristalle. Mit einem scharfen, metallischen, achteckigen Stempel kann man Probekörper ausschneiden und von der Platte des festen Benzols trennen: solche Probekörper passen sich den Klauen des Dynamometers sehr gut an. Diese Methode, die Probekörper auszustanzen, wurde nach zahlreichen, immer erfolglosen Versuchen mit anderen Methoden von meinem Assistenten Tami Centurio erdacht.

Die achteckigen, spaltungsfreien und tadellosen Probekörper müssen völlig durchsichtig sein. Vor der Prüfung müssen sie in einem bis 0° C kalten Raum aufbewahrt werden. Die Aufbewahrung soll nicht zu lange dauern, da die Formen ziemlich schnell verdunsten.

Es wurde das Dynamometer gebraucht, welches in der Arbeit „Kohäsion des Kampfers" (La Chimica Roma **17**, 1941) von Giordano Bruni beschrieben und illustriert wurde. Die Greifklauen des Dynamometers wurden mit wollenem Stoff bedeckt, um den Kontakt des festen Benzols mit dem Metall, einem guten Wärmeleiter, zu vermeiden.

Es ist auch zweckmäßig, die Greifklaue anzukühlen, bevor man die Probekörper anlegt. Diese letzte Operation muß mit einer Pinzette mit bekleideten Spitzen ausgeführt werden. Man macht die Prüfung, wenn das feste Benzol zu schmelzen beginnt. Sofort nach dem Brechen wurden die Abdrücke der Bruchfläche mit Glaserkitt aufgenommen. Durch eine Linse mißt man die Dimensionen des Abdruckes. Die Bruchladung, dividiert durch die Bruchfläche, ergibt die Zugfestigkeit pro Flächeneinheit.

Dieser Wert, wie er aus den einzelnen ausgeführten Messungen berechnet wird (siehe Tabelle I), ist nicht sehr konstant. Diese Veränderlichkeit ist von der Tatsache verursacht, daß die Probekörper sehr oft Spalten und Streifen und andere Fehler im Innern haben. Fallen diese in die Bruchfläche, so sinkt die Zugfestigkeit.

[1]) Deutsch bearbeitet von K. Ueberreiter (Berlin).

Die höchsten, aus einer Reihe von Prüfungen erhaltenen Werte entsprechen der Zugfestigkeit von im Bruchschnitt vollkommenen Probekörpern. Der erhaltene höchste Wert bleibt gewöhnlich nicht isoliert, sondern er wiederholt sich von Zeit zu Zeit, wenn man die Reihe der Messungen fortsetzt. Dieser Wert entspricht der Kohäsion des Benzols im Schmelzpunkt (+ 5,4°C) und beim Druck einer Atmosphäre.

Tabelle I.

t ° C	A totale Zugfestigkeit g	S Bruchfläche mm²	$\frac{A}{S}$ g/mm²
+ 5,4	1018	9,28	109,8
	720	10,2	70,6
	630	7,0	90
	580	8,05	72
	605	10,73	56,4
	1290	12,0	107,5
	605	10,8	56
	940	14,4	65,3
	1190	12,87	92,5
	395	7,8	50,7
	1160	8,0	145,0
	205	14,04	14,6
	100	5,8	17,2
	1240	12,0	103,3
	685	13,63	50,3
	1230	16,96	72,6
	995	12,6	79
	1585	23,94	66,3
	1905	19,24	99
	630	10,08	62,5
	295	5,0	59
	530	6,76	78,5
	595	7,5	79,3
	1220	14,7	83
	1050	13,3	79
	480	6,0	80
	590	14,7	40,2
	1305	11,5	113,5
	655	8,4	78
	1040	7,36	141,4
	1000	9,6	104,2
	1555	24,5	63,46
	1125	15,36	73,3
	1270	18,33	69,3

Die resultierende Kohäsion ist daher:

$$\frac{14{,}5\,\text{kg}}{\text{cm}^2}$$

bei + 5,4° C und einer Atmosphäre.

Außer diesem höchsten Wert ergibt sich aus Tabelle I ein zweiter, großer Wert $\left(14{,}14\,\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}\right)$, welcher den ersten bestätigt.

Die Dichte des festen Benzols im Schmelzpunkt ist:

$$1{,}012\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

Aus der Kohäsion ist daher die Brechungslänge berechenbar. Sie beträgt 143,28 m.

Ein dichtes, spaltenloses Stück festes Benzol bei + 5,4° C bricht infolge seines eigenen Gewichtes erst dann, wenn es eine senkrechte Länge von mehr als 143,28 m hat.

Zweck dieser Arbeit ist, den experimentellen Wert der Kohäsion zu erhalten, welcher nötig ist, um das Molekulargewicht des Benzols im festen Zustande zu berechnen.

Darüber wird die folgende Arbeit berichten.

Zusammenfassung.

Die Zugfestigkeit zahlreicher, achteckiger Probekörper von Benzol im Schmelzpunkt wird bestimmt.

Die Streuung der Meßergebnisse beruht auf der Unvollkommenheit der Probekörper bzw. auf der Tatsache, daß die Kristalle vorzugsweise Wachstumsrichtungen besitzen.

Der höchste unter den verschiedenen erhaltenen Werten ist gleich der Kohäsion. Er beträgt 14,5 kg pro Quadratzentimeter.

Die Brechungslänge berechnet sich zu 143,28 m.

Zweck dieser Arbeit ist, die experimentellen Werte zu erhalten, welche notwendig sind, um die Berechnung des Molekulargewichtes aus der Kohäsion auszuführen (siehe folgende Abhandlung).

Aus dem Chemischen Laboratorium des Technischen Instituts für Geometer in Parma, Italien.

Das aus der Kohäsion abgeleitete Molekulargewicht des festen Benzols.

Von Giordano Bruni.

(Eingegangen am 16. Februar 1943)

Aus dem Gesetz über die Gleichverteilung der Bewegungsgrößen[1]) und aus einer allgemeinen Theorie der Kohäsion[2]) entnimmt man eine für jeden Aggregatzustand anwendbare Gleichung[3])

$$T^2 = 6\mu\,(P + p)\,V \cdot \frac{r-1}{r}. \qquad (1)$$

[1]) Giordano Bruni, Il principio dell'equipartizione della quantità di moto applicato all'equazione dei gas. La Chimica (Rom 1940).

[2]) Giordano Bruni, Una teoria generale della Coesione. Alluminio (Mailand 1939).

[3]) Giordano Bruni, L'energia della rotazione molecolare. La Chimica (Rom 1940).

T ist die Temperatur nach der Definition des Verfassers[4]); μ ist die Masse des Moleküls; V ist sein Volumen, das heißt das Volumen, worin sich die Molekülbewegungen vollziehen; p ist der äußere Druck und P der innere Druck, d. h. die Kohäsion pro Flächeneinheit; r ist der Modul der Raumerfüllung:

$$r = \frac{\sqrt[3]{V}}{\sqrt[3]{v}}.$$

v ist das Volumen des Molekülkörpers.

Indem man in die Formel (1) einführt:

$$V = \frac{\mu}{D},$$

wo D die Dichte ist, erhält man:

$$T^2 D = 6\mu^2 (P + p) \cdot \frac{r-1}{r}. \qquad (2)$$

Bei den festen Stoffen nimmt der Modul der Raumerfüllung sehr große Werte an[5]), deren Größenordnung ungefähr 10^{30} ist.

Darum bekommt der Bruch $\frac{r-1}{r}$ für die festen Körper den Wert Eins.

Man kann also die Gleichung (2) wie folgt schreiben:

$$\mu^2 = \frac{T^2 D}{6(P + p)}. \qquad (3)$$

In dieser Gleichung ist der Wert für T bekannt, denn man kann ihn aus den Celsius-Temperaturen erhalten[6]). Die Werte für die Kohäsion P werden dadurch erhalten, daß man die Zugfestigkeit experimentell bestimmt.

So ist das Molekulargewicht der festen Stoffe berechenbar.

Die Moleküle eines festen Körpers besitzen ein jedes eine Bewegungsquantität, die mit der Temperatur identisch ist. Die Molekularbewegungen manifestieren sich getrennt für jedes Molekül im betreffenden „Bewegungskubus". Die Kohäsion = „innerer Druck" wirkt, wie wenn die Moleküle in ihre Bewegungskuben hineingedrückt würden.

Dies ist der normale Zustand, in welchem sich ein fester Körper befindet, wenn keine mechanische Kraft auf ihn wirkt. Dieser Zustand ist durch Formel (3) angegeben.

Üben wir jetzt auf den festen Körper eine Zugbeanspruchung nach einer Richtung aus. In dieser Richtung vermindern wir den Wert von P. Wenn wir die Beanspruchung bis zur Brechung treiben, so senken wir den inneren Druck P bis auf Null. Ist die Formel (3) unter diesen Bedingungen noch gültig? Ganz augenscheinlich sollte sie auch während der Zugbeanspruchung gelten. Welcher Faktor ändert sich indessen in gleichem Maße mit P so, daß in der Gleichung seine Reduktion oder seine Annullierung kompensiert wird? Um diese Frage zu beantworten, genügt es, an die mechanische Wirkung zu denken, die die Zugspannung auf die in den „Bewegungskuben" sich bewegenden Moleküle ausüben muß. Die thermische Bewegung derselben wird in der Zugrichtung verhindert.

Die Bewegungsgröße (Temperatur) nimmt ab, und in den Bewegungskuben, in denen der Bruch stattfindet, wird sie vernichtet.

Daher ist die Formel (3) auch während der ganzen Dauer der Zugprobe und allein für die Richtung der Beanspruchung gültig[7]).

Während des Ziehens vermindern $P + p$ und T^2 allmählich ihre Werte bis zur Annullierung in jenen Bewegungskuben, welche wegen des Bruches aufhören zu bestehen.

Während der Zugbeanspruchung, während der sich der Wert des inneren Druckes nach einer Richtung verändert, könnten sich aber auch noch andere Veränderungen manifestieren; und zwar könnte sich der Modul der Raumerfüllung r ändern; es könnte sich die Molekularmasse μ ändern und auch ein wenig die Dichte. Die Veränderung dieses letzten Wertes ist, wenn sie überhaupt stattfindet, unbedeutend; in der Gleichung wäre sie von der Veränderung des inneren Druckes kompensiert. Wir wollen dagegen die beiden weiteren Möglichkeiten näher prüfen.

Es ist schon an anderer Stelle bewiesen worden, daß der Modul der Raumerfüllung gewöhnlich mit der Zunahme des Druckes zunimmt[8]).

Während der Zugbeanspruchung nimmt der innere Druck ab, deshalb wird r sich vermindern müssen. Das geschieht, da das Molekularvolum (v) sich infolge des verminderten Druckes ausdehnt. Auch das Volumen der Molekularbewegungen nimmt zu, aber weniger stark als das Molekularvolum[7]). Dieses beweist, daß im festen Körper eine elastische Verlängerung erfolgt. Ist aber die Abnahme von r sehr intensiv, so kann

[4]) Giordano Bruni, Il concetto esatto di temperatura. La Chimica (Rom 1939).

[5]) Giordano Bruni, La coesione che nei solidi si oppone alla trazione è di natura newtoniana. Ateneo Parmense (Parma 1940).

[6]) Giordano Bruni, La nuova scala delle temperature e l'equipartizione della quantità di moto fra atomi e molecole. La Chimica (Rom 1941).

[7]) Für die beiden anderen Hauptrichtungen des Raumes fährt die Formel (3) fort zu gelten, und zwar ebenso ohne irgendwelche Reduktion von T^2 und $P + p$.

[8]) Siehe Giordano Bruni, Influenza di pressione e temperature sul riempimento dello spazio e sulla coesione. Ateneo Parmense (Parma 1940).

sein Wert so stark abnehmen, daß er sich auf einen Betrag des Moduls reduziert, wie es beim amorphen Punkt oder bei den Flüssigkeiten der Fall ist[9]).

Der Stoff, bei welchem so etwas stattfindet, der also ein gegenüber Druckveränderungen sehr empfindliches Molekularvolum besitzt, bekommt in der Richtung der Zugbeanspruchung und allein in dieser Richtung die Eigenschaften einer Flüssigkeit: darunter, in erster Linie, jene der leichten Deformierbarkeit[9]).

Die sogenannte Plastizität der Metalle ist dieser Erscheinung zuzuschreiben.

In diesen Fällen verursacht das Ziehen, wie es bei den Flüssigkeiten geschieht, die Veränderung der gegenseitigen Stellungen der Bewegungskuben. Eine solche Veränderung zeigt sich dagegen nicht bei den zerbrechlichen festen Körpern, welche keine plastische Verformung während der Zugbeansrpuchung zeigen und daher ein gegen Druckveränderungen wenig empfindliches Molekularvolum besitzen.

Bei den festen Körpern, welche sich während einer Zugbeanspruchung plastisch verlängern, nimmt der Modul r niemals so viel ab, daß die Einheit im Vergleich mit ihm nicht vernachlässigt werden könnte: darum erhält der Bruch $\frac{r-1}{r}$ auch in diesen Fällen den Wert Eins.

Während der Zugbeanspruchung (Reduktion in einer Richtung des inneren Druckes P) kann wegen der Ausdehnung des Molekülvolums eine Spaltung (Dissoziation) des Moleküls (etwa eines Makromoleküls) stattfinden. Die Molekülmasse μ reduziert sich in solchem Falle zu einem definierten Spaltstück. Beim Aufhören der Zugbeanspruchung, wenn dieselbe nicht zum Bruch geführt hat, kehrt der Wert μ zu seinem Ursprungswert zurück.

Wird aber die Beanspruchung bis zum Bruch erhöht, so ist die Kohäsion — wovon diese Zugfestigkeit ein Maß ist — die Kohäsion zwischen den Molekülen von verringerter Masse. In diesem Falle ist das Molekulargewicht, welches man berechnet, indem man in die Formel (3) den Wert der genannten Zugfestigkeit einführt, kleiner als dasjenige, welches einem keinen Zugbeanspruchungen unterworfenen festen Körper entspricht. Das so berechnete Molekulargewicht ist dasjenige, welches von der Zugbeanspruchung nach einer Richtung modifiziert wurde; und zwar entspricht es dem Bruch $\left(\frac{1}{n}\right)$ vom Molekül, welches man zerreißt, wenn man den festen Körper nach einer Richtung zieht[10]).

Das aus der Zugfestigkeit berechnete Molekulargewicht werden wir „kohäsives Molekulargewicht" nennen.

Wenn bei der Zugbeanspruchung keine Molekulardissoziation stattfindet, so entspricht das kohäsive Molekulargewicht dem aus der spezifischen Wärme berechneten Molekulargewicht (energetisches Molekulargewicht); wenn dagegen Dissoziationen auftreten, so entspricht es einem Bruchteil $\left(\frac{1}{n}\right)$ des energetischen Molekulargewichtes. In diesem letzten Falle entspricht das kohäsive Molekulargewicht dem kleinsten Molekül, welches man in einem festen Körper bei einer bestimmten Temperatur erzeugen kann, indem man eine Zugbeanspruchung ausübt.

Um das kohäsive Molekulargewicht des Benzols im Tripelpunkt zu bestimmen, sind experimentelle Daten über seine Zugfestigkeit (Kohäsion) notwendig. Diese letzteren wurden für die Temperatur von $+5{,}4^0$ C und für den Druck einer Atmosphäre in einer vorhergehenden Arbeit des Verfassers[11]) bestimmt. Sie beträgt 14,5 kg/cm².

Die Zustände im Tripelpunkt sind nun freilich verschieden von denjenigen, bei welchen die Kohäsion bestimmt wurde.

Da die Schmelzkurve des Benzols mit Zunahme des Druckes sich nach höheren Temperaturen verlagert, so sollte das Benzol — wenn der Druck kleiner als die Atmosphäre ist — bei einer ein wenig niedrigeren Temperatur als $+5{,}4^0$ C schmelzen. Wie es eine Extrapolation beweist, ist indessen die Verminderung ganz zu vernachlässigen.

Die Dampfspannung des Benzols bei der Temperatur von $+5{,}4^0$ C ist 35 mm Hg. Darum können wir annehmen, daß der Tripelpunkt des Benzols sich bei $+5{,}4^0$ C und bei dem Druck von 35 torr.[12]) befindet. In diesem Zustande hat Benzol die Dichte von 1,012 g/cm³.

Während auf die niedrigen Kohäsionen der Flüssigkeiten Veränderungen des äußeren Druckes bedeutend einwirken, hat der äußere Druck nur

[9]) Bei den Flüssigkeiten übertrifft die Summe der nach dem ersten folgenden Anziehungsglieder den Betrag des ersten Gliedes; im amorphen Punkt dagegen ist diese Summe dem ersten Anziehungsglied gleich; die daraus entstehende Folge ist die leichte Deformierbarkeit.

[10]) Falls man den festen Körper nach allen drei Richtungen des Raumes ziehen könnte, so würde man Teile trennen, deren jeder $\left(\frac{1}{n}\right)^3$ des normalen Moleküls entsprechen würde.

[11]) Siehe voranstehende Arbeit.

[12]) Torr. = mm Hg.

einen kleinen Einfluß auf die hohen Kohäsionen der festen Körper, ausgenommen, wenn die äußeren Drucke die Größenordnung der Kohäsion selbst erreichen oder übertreffen. Das ist nicht der Fall, wenn man von 760 bis 35 torr. übergeht. Das feste Benzol wird für den Bruch beim Druck seiner Dampfspannung dieselbe Beanspruchung verlangen, die für den Bruch beim atmosphärischen Druck notwendig ist. Wir können daher behaupten, daß das feste Benzol am Tripelpunkt: + 5,4° C und 35 torr. eine Kohäsion von 14,5 kg pro Quadratzentimeter besitzt.

Wenn man in die Formel (3) das Grammmolekül μN einführt, so kann man dieselbe wie folgt schreiben:

$$(\mu N)^2 = \frac{(NT)^2 \cdot D}{6(P+p)}, \qquad (4)$$

wo N die Avogadrosche Zahl ist.

Setzt man in dieser Formel den oben gegebenen Wert für die Kohäsion P, den Wert für $N \cdot T$ (+ 5,4° C entsprechend) der neuen Skala der Temperaturen[6]) und die betreffenden Werte für p und D, so erhält man das Gewicht des Gramm-Moleküls (Tabelle I).

In dieser Tabelle ist auch der Faktor der Polymerisation (h) dadurch berechnet, daß man das erhaltene Molekulargewicht (μN) durch das Gewicht des chemischen Moleküls $C_6H_6 = 78{,}1068$ dividiert.

Tabelle I.

Temperatur Celsius	$\log P+p)$	$\log D$	$\log \frac{D}{6(P+p)}$	$\log NT$	$\log \mu N$	$h = \frac{\mu N}{78{,}1068}$
+ 5,4°	7,15435 $\frac{\text{Dyne}}{\text{cm}^2}$	0,00518 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	0,07268—8	7,11563 [7])	3,15197	18,17

Es ergibt sich, daß am Tripelpunkt dem festen Benzol die Zusammensetzung $(C_6H_6)_{18}$ zukommt. Der Polymerisationsfaktor ergibt sich aus der Berechnung mit großer Genauigkeit.

Die möglichen experimentellen Fehler sind natürlich zahlreich, darum ist der resultierende Unterschied (weniger als 1 Proz.) erstaunlich klein.

Es wurde anderswo[13]) die Zusammensetzung des Benzols am kritischen Punkte berechnet; sie entspricht der Formel $(C_6H_6)_{162}$.

Diese Zusammensetzung ist ein Multiplum der oben berechneten am Tripelpunkte. Was die beiden Gedankengänge vortrefflich bestätigt. Man bemerke, daß das Verhältnis zwischen den beiden Zusammensetzungen neun ist; eine Zahl, die im Polymerisationsfaktor selbst enthalten ist.

Es ergibt sich hieraus die Schlußfolgerung, daß die Benzolmoleküle sich „zu neun" beim Wachsen addieren, oder daß sie sich oft durch Vereinigung von neun Molekülen polymerisieren. Das Wachstum „zu neun" kann man bei allen Wasserstoff enthaltenden Molekülen bemerken[14]), und der Verfasser ist durch Anwendung seines Gesetzes über das „Ähnlichkeitswachstum"[15]) zu dem Schluß gekommen, daß das Wasserstoffatom aus neun Untereinheiten besteht, deren jedes das Atomgewicht ein Neuntel besitzt.

Das Molekül des festen Benzols am Tripelpunkt kann man auch wie folgt schreiben:

$$(C_{12}H_{12})_9 \quad \text{oder} \quad (CH)_{9 \cdot 12}.$$

Der Polymerisationsfaktor enthält die Nummer Zwölf, welche dem Atomgewicht des Kohlenstoffes entspricht, und die Nummer Neun, welche die Zahl der im Wasserstoffatom enthaltenen Untereinheiten vom Atomgewicht ein Neuntel darstellt.

Der totale Polymerisationsfaktor 108 entspricht der Zahl der Teilchen vom Atomgewicht ein Neuntel, die im Kohlenstoffatom enthalten sind.

Das Molekül erscheint also nach dem Muster des Innern der Atome, welche es zusammensetzen, gebaut zu sein. Alles dies bestätigt das Gesetz über das „Ähnlichkeits-Wachstum".

Da nach den neuen Definitionen

$$T = \mu \cdot u$$

ist, wo u die Molekulargeschwindigkeit ist, wenn man das Molekulargewicht kennt, so kann man die Geschwindigkeit der Moleküle im festen Benzol berechnen zu

$$u = \frac{NT}{\mu N}.$$

Die in der Tabelle II ausgeführte Berechnung ergibt den Wert von 92,826 m pro Sekunde.

[13]) Giordano Bruni, I pesi molecolari al punto critico dedotti mediante la legge di equipartizione della quantità di moto. La Chimica (Rom 1940).

[14]) Giordano Bruni, Esiste un corpuscolo di peso atomico un nono. Ateneo Parmense (Parma 1941).

[15]) Giordano Bruni, De disposito ex similitudine incremento. Ateneo Parmense (Parma 1941).

Tabelle II.

Temperatur Celsius	$\log NT = \log N\mu u$	$\log C_6H_6 = \log 78{,}1068$	$\log 18$	$\log (C_6H_6)_{18} = \log \mu N$	$\log \frac{NT}{N\mu} = \log u$	u
$+5{,}4^0$	7,11563	$1{,}89269_1$	1,25527	$3{,}14796_1$	$3{,}96766_9 \frac{cm}{sec}$	$92{,}826 \frac{m}{sec}$

Zusammenfassung.

Die allgemeine Zustandsgleichung des Verfassers wird auf die feste Phase des Benzols im Tripelpunkt angewendet.

Es ist notwendig, den Wert der Kohäsion des Benzols unter den obengenannten Bedingungen zu kennen. Dieser Wert wurde aus der Zugfestigkeit experimentell erhalten.

Das auf diese Weise aus der Kohäsion berechnete Molekulargewicht entspricht der Zusammensetzung $(C_6H_6)_{18}$. Diese Zusammensetzung ist ein genauer Bruchteil derjenigen des Benzols am kritischen Punkt, die der Formel $(C_6H_6)_{162}$ entspricht.

Man bemerkt, daß die Moleküle des Benzols sich oft „zu neun" vereinigen bzw. polymerisieren.

Außer dem Wachstum „zu neun" bemerkt man beim Benzol ein Wachsen „zu zwölf" nach dem Muster des Kohlenstoffatoms.

Das Gesetz des Verfassers über das „Ähnlichkeitswachsen" wird bestätigt.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942, II.

Von Karl A. G. Meyer (Hamburg). (Eingegangen am 23. Januar 1943)

Einleitung.

In der Wechselwirkung zwischen wissenschaftlicher Forschung und den Anforderungen der Technik ergeben sich mannigfaltige Probleme und Ergebnisse, die das Gebiet der angewandten und technischen Aerosolforschung ständig anwachsen lassen. So sind auch hier im Laufe des letzten Jahrzehnts eine ganze Reihe von Arbeiten und Ergebnissen herausgekommen. Da der aerokolloide Zustand, wenn erforderlich, bei den meisten Stoffen auftreten bzw. herbeigeführt werden kann, zeigt sich, daß die Gesetzmäßigkeiten und Methoden in sehr vielen Zweigen der Technik Eingang gefunden haben und zweckentsprechend umgewandelt und angewandt werden. Um einen Überblick zu bekommen, sind die Ergebnisse nach folgender Einteilung behandelt:

I. Atmosphärische und industrielle Aerosole.
II. Technische Analyse.
III. Gewerbehygienische Bedeutung der Aerosole.
IV. Gasreinigung und Atemschutz.

Ergebnisse technischer Aerosolforschung.

I. Unter atmosphärischen Aerosolen sollen die natürlichen, beispielsweise durch kosmischen Staub entstandenen, sowie die künstlichen, durch Abgase, Staube und Rauche der Hauswirtschaft, Industrie und Technik verursachten verstanden werden. — Zu den bei ersteren zu klärenden Fragen gehören Untersuchungen über den Zustand der Wolken. Es sind nicht nur die thermodynamischen Größen zu berücksichtigen, sondern auch die Mitwirkung der auftretenden Aerokolloide. Untersuchungen von Findeisen behandeln die Bedeutung der Kernart für die Bildung von Niederschlägen bei Temperaturen unter 0° C. Hygroskopische Kerne, als Kondensationskerne in genügender Zahl vorhanden, verhindern durch Gefrierpunktserniedrigung die Eisbildung bis —20° C. Feste Kerne, als Sublimationskerne bezeichnet, den Eigenschaften und der Zahl nach wechselnd, lösen vorher nicht bestimmbare Reaktionen aus und erschweren eine sichere Wettervorhersage. Dadurch auftretende Erscheinungen sind u. a. die unvorhergesehene Vereisung von Flugzeugen.

Die Bedeutung der Kernart in der freien Atmosphäre für die Nebelbildung hinsichtlich örtlicher klimatischer Verhältnisse behandeln H. und G. Cauer. Als Kondensationskerne wirken Tröpfchen, deren wirksame Säurereste nachgewiesen werden konnten. Die Herkunft ließ sich in der Industrie der Umgebung feststellen. Als Sublimationskerne fanden sich Gesteinsstäube in den untersuchten Schneeproben, die die Auskristallisation der Schneekristalle verursacht hatten. Solche Untersuchungen sind geeignet, Aufschluß über örtliche Besonderheiten des Klimas und der Wetterverhältnisse zu geben. Wie die chemische Analyse ergab, sind die auftretenden Nebel ihrer Entstehung nach verschieden. Wieweit in den physikalischen Größen, also Teilchenzahl und -größe, Dichte und optischen Daten Unterschiede auftreten, ist noch nicht näher untersucht. Versuche, zur künstlichen Zerstreuung von Nebeln zu gelangen, haben bisher zu keinem Ergebnis geführt.

Die künstlichen Verunreinigungen der Atmosphäre haben ihre Ursache in den Abgasen, den Stauben und Rauchen der Hauswirtschaft und Industrie, sowie dem Straßenstaub. Untersuchungen von Gies ergaben, daß aus Kesselanlagen ohne Reinigung, deren

Dampfleistung bei 100 t/h liegt, die entwickelte Staubmenge pro Jahr rund 1000 t beträgt. Die Flugfähigkeit solcher sichtbaren Industriestaube beträgt bis zu 50 km. Wenn man die Zahlen der jährlichen Erzeugung staubförmigen Arbeitsgutes in Deutschland betrachtet (Gonell), so lassen Zahlen, wie beispielsweise für

Zement	7 Mill. t
künstliche Düngemittel . .	10 Mill. t
Kohlenstaub	4 Mill. t
Getreidemehl	12 Mill. t

auf entsprechende Mengen staubförmigen Abfallgutes schließen. Die in der Luft der Großstädte und Industriezentren auftretenden Teilchen sind ihrer Zahl und Art nach stark abhängig von der Besiedelungsform. Von Bedeutung sind Untersuchungen über die Staubverteilung in Großstädten (Quitmann, Löbner). Sie ergaben nach Bestimmung von Orten gleichen Staubgehaltes Staubkonzentrationslinien nach Art der Isobaren. Diese geben ein anschauliches Bild vom Wert und der Notwendigkeit von Grüngürteln und Grünanlagen, vor allem für die Großstädte. Grüngürtel von 30 m Breite vermindern die Zahl der Staubteilchen auf 50—30 Proz. der ursprünglich vorhandenen. Die Zahl der in der Luft von beispielsweise Berlin oder Leipzig vorhandenen Teilchen schwankt zwischen 2000—35000 Teilchen pro Liter Luft, wobei nur Teilchen bestimmt wurden, deren Größe bis ca. 10 μ herunter ging. Untersuchungen solcher Art würden in dicht besiedelten Gebieten die verunreinigende Wirkung bestimmter Industrien feststellen lassen. Andere Bestimmungen befassen sich mit den auftretenden Rückständen von Kraftfahrstoffen, d. h. Treib- und Schmieröl in Tröpfchenform. Aufgeworfen wurde ferner die Frage nach dem Auftreten krebserzeugender Stoffe in der Atmosphäre, die ihre Ursache in Teer oder teerähnlichen Stoffen haben, wobei die Beeinflussung durch verschiedene gleichzeitig auftretende Staubarten festgestellt wurde.

Die verschiedenen Formen der auftretenden Aerokolloide lassen eine einheitliche Bestimmungsmethode bzw. die Verwendung eines Universalinstrumentes für alle Zwecke der Hygiene, Klimatologie, Technik usw. nicht zu. Im Gebrauch sind Staubmesser von Liesegang und Owens, das Konimeter von Zeiss und das Tyndallometer von Leitz. Daneben bestehen eine ganze Reihe von Sonderkonstruktionen und Verfahren.

II. Die zur Herbeiführung des kolloiden Zustandes verwendeten großtechnischen Betriebsapparaturen in ihrer Entwicklung von 1933—1940 behandelt Waeser. Hierbei handelt es sich vor allem um Staube und Pulver. Daneben erfordert die technische Analyse für die Durchführung von Untersuchungen unter bestimmten Bedingungen, Laboratoriumsapparaturen wie Schwingmühlen und Kolloidmühlen (Meldau), Methoden der Aggregation bzw. Kondensation und Dispergierung. Handelt es sich um die Probenahme von anfallenden Stauben bzw. um Betriebskontrolle, so sind besondere Geräte und Methoden nötig. Zum Erhalt einer Staubprobe, die dem ursprünglichen Staub gleich ist, darf die Sammlung keine Veränderung hervorrufen. Einmal werden Filter benutzt, deren Filtermasse (Naphthalin, Anthrazen) sich durch Flüchtigkeit auszeichnet und bei Temperaturen nicht über 50° C entfernt werden kann, wobei die Probe hinterbleibt; oder falls die zu sammelnde Probe in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wird die Filtermasse (Salizylsäure) herausgelöst (Briscoe und Mitarbeiter). Die sonstigen Voraussetzungen, wie geeignete Strömungsgeschwindigkeit, Staubgehalt usw. müssen berücksichtigt werden. Zum anderen wird die auch in den Schwebstofffiltern angewandte Abscheidung an Prallflächen (Labyrinth) benutzt. Dies setzt die Kenntnis der für staubförmige Stoffe geltenden Bewegungsgesetze voraus. Die Frage nach der Gashülle der Staubteilchen wird u. a. von Brandt in ihrer Bedeutung für den Fließ- und Lagerzustand behandelt. Daneben ergaben andere Untersuchungen die Bewegungsgesetze bezüglich der Abscheidung an Prallflächen oder in Kammern, wobei sich zeigt, daß die Zusammensetzung von verzweigenden Staubströmen verschieden ist und eine Bestimmung des Fraktionsentstaubungsgrades notwendig macht. Auch die Eigenbewegung der Teilchen in strömenden Gasen ist zu berücksichtigen und ergibt die Grenzen der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes.

Die Feinheit der Stoffe erfordert zu ihrer einwandfreien Kennzeichnung mehrfacher Analysen und Angaben. Erforderlich ist einmal die Bestimmung der Korngröße, wobei die prozentuale Zusammensetzung des Staubes oder Pulvers die Feinheits- bzw. Körnungskennlinie ergibt. Daneben gilt es, die Zusammenhänge zwischen Korngröße bzw. Mittelkorngröße und spezifischer Oberfläche, über Zwischenraumvolumen und Feinheitsangaben aufzustellen (Andreasen). Zur Messung des Feinheitsgrades sind eine Reihe von Verfahren in Anwendung: Windsichtverfahren, Sedimentationsverfahren, Siebanalyse u. a. Sie alle sind beschränkt anzuwenden und erfordern genaue Angaben z. B. der verwendeten Siebe oder Maschengrößen. Die in den einzelnen Staaten gebräuchlichen Maschengrößen weichen voneinander ab und erschweren so eine einheitliche Beurteilung. Wie denn überhaupt viele der angestellten Versuche daran kranken, daß sie sich auf willkürlich gewählte Einheiten beziehen. Siebanalyse und Windsichtung ergeben verschiedene Werte, da erstere nur die Teilchengröße berücksichtigt, während bei letzterer noch das Teilchengewicht von Einfluß ist.

Von Wichtigkeit ist ferner die Form technischer Pulver und Staube (Meldau und Stack). Die moderne mikroskopische Gestaltsanalyse läßt eine Unterscheidung bzw. Beschreibung fein aufgeschlossener Stoffe infolge unverwechselbarer Einzelformen zu. Es läßt sich z. B. folgende Einteilung machen: 1. die in einer Richtung (Gichtstaub, Asbest, Holzmehl), 2. in zwei Richtungen (Ton, Farbstoffe, Getreidespreu), 3. in drei Richtungen (Metalloxyde) ausgedehnten Staube. Diese Unterscheidungen lassen sich mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen außerordentlich verfeinern, wie denn diese Bestimmung geeignet ist, gewisse Vorgänge z. B. der Inkohlung, aufzuklären. Die Abhängigkeit der Form technischer Pulver von der Aufbereitung zeigt das Problem der Gleichkornherstellung, wie es beispielsweise bei Wolfram weitgehend gelungen ist. Durch geeignete Verfahren lassen sich Fraktionen innerhalb folgender Größen herstellen: 1 μ, 1—2 μ, bis 5 μ, und 3—8 μ. Wie oben, lassen sich auch nach der Aufbereitung ähnliche Einteilungen machen: 1. Kugeln oder Blasen, wie sie die Zerstäubungstrocknung herstellt, 2. ein- bis dreidimensionale andere Gebilde. — Die zur Gestaltsanalyse notwendigen Präparationsarten sind durch folgende Verfahren gegeben: Dünnschliffe, Staubtränkschliffe und Staubanschliffe, wobei besonders letzteres geeignet ist.

Die gerade in dem letzten Jahrzehnt entwickelte Entstaubung der Rauch- und Abgase erforderte die genaue zahlenmäßige Angabe der Eigenschaften. Dies wird außer durch Kennlinien durch Bestimmung des Fraktionsentstaubungsgrades erreicht (Rammler). Das ist nötig, da z. B. die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenstaub in Kesselanlagen oder die Verwertung des anfallenden Gichtstaubes stark von der Korngröße abhängig ist und durch geeignete Wahl der Verarbeitung die Leistung gesteigert werden kann.

III. Das Problem der gewerbehygienischen Bedeutung der Aerokolloide ist gerade im letzten Jahrzehnt von allen beteiligten Stellen in Angriff genommen und bearbeitet worden. Gilt es doch besonders in einer Zeit wie der jetzigen, alle Arbeitskräfte gesund zu erhalten. Unter den Gefahren, die seitens der Staube, Rauche und Nebel dem Menschen drohen, sind es vorwiegend Erkrankungen der Atmungswege und der Lunge. Enthält doch die Luft verschiedener Gewerbe- und Industriebetriebe eine Menge aerokolloid verteilter Stoffe; die zwischen 0,5 und 400 mg/cbm liegen kann. Besonders starke Verunreinigungen fester Art treten in Gießputzereien, Zementfabriken; Gipsmühlen u. a. auf. Die hier anfallenden Staube bestehen aus Teilchen von Mineralien oder Gesteinen. Anders in den Werken der Alkali- und Säureindustrie, in denen sich Nebel als lästige Beimengungen der Luft bilden. Ausgesetzt sind ferner die Arbeiter einer ganzen Reihe von Industrien: Bergbau, Gesteine aller Art, Farben, Keramik, Glas, Email.

Vor allem die Erkrankungen der Lunge durch Staube: Silikose, Asbestose usw. sind heute in das Blickfeld aller interessierten Kreise gerückt. In einer großen Zahl von Untersuchungen befaßt man sich mit den Ursachen, dem Verlauf und der Bekämpfung der Erkrankung. — Als Ursache ist nicht nur die durch mechanische Reizwirkung gegebene Angreifbarkeit durch Tuberkelbazillen allein vorhanden, die dann zur ausgesprochenen Tuberkulose führt; es handelt sich bei der eigentlichen Silikose um Einwirkung der in der Körperflüssigkeit sich lösenden Silikate bzw. des Siliziumdioxyds auf das Lungengewebe, wobei die Frage offen ist, ob der gelöste oder der ungelöste Anteil die Ursache ist. Der weitere Verlauf umfaßt dann die Veränderungen der Lunge bis zur Schrumpfung. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse der Lösungsvorgänge beruhen Versuche mit metallischem Aluminium zum Zwecke der Verhinderung silikotischer Erkrankungen (Naeslund, Jötten und Mitarbeiter, Gowalewski u. a.). Versuche, die bisher am Tier ausgeführt wurden, ergaben, daß Beimengungen von 1 Proz. metallischen Aluminiums in höchstens 5 μ Teilchengröße zu silikatischen Stauben, die Silikose verhindern. Die Wirkung des Aluminiums beruht auf folgendem: es bildet sich ein Aluminiumhydroxyd, das 1. auf die Quarzteilchen flockend wirkt, 2. gelöstes SiO_2 adsorbiert, 3. die Quarzteilchen mit einem $Al(OH)_3$-Film überzieht, der eine Dicke von 250 Å besitzt. Dieser geht beim Altern in das unwirksame Monohydrat, den Böhmit über. Ähnliche Versuche mit Eisen oder Mangan ergaben eine weitaus geringere Wirkung. Auch auf diesem Gebiet würde die Untersuchung der Vorgänge mittels des Übermikroskopes zu weiteren Ergebnissen führen.

Zu den Maßnahmen zur Verhütung dienen vor allem die unter IV. beschriebenen Methoden der Gasreinigung und des Atemschutzes. Daneben ergibt sich die Möglichkeit der Verhinderung durch Anwendung anderer Verfahren. So läßt sich in Gießputzereien der Quarzsand durch Stahlpulver bzw. durch Naßputzverfahren ersetzen.

Weitere Gefahren drohen seitens der Feuergefährlichkeit und Explosion von Stauben. Untersuchungen von Berger, Bauer und Hagen u. a. zeigen die Explosionsgefahren durch verschiedene Staubarten: metallisches Al, Mn, Zn, Kohlen- und Holzstaub, Zuckerstaub usw. Sie führten zur Erkennung der Ursachen, der Grenzen der Gefährdung und konnten so Maßnahmen zur Abwehr geben.

IV. Zum Schutze gegen Staub, Rauch und Nebel lassen sich zwei Arten der Bekämpfung unterscheiden: 1. die Reinigung der Abgase auf anfallenden Staub, 2. wo dies nicht möglich ist, der persönliche Schutz durch Atemschutzmasken. — Bei ersterer ist seit 1930 vor allem die Anwendung der Elektrofiltration nach Systemen wie Siemens, Elga, Lurgi u. a. zu erwähnen. Sie hat in dem letzten Jahrzehnt eine außerordentliche Entwicklung durchgemacht und ist heute weitgehend zum Abschluß gebracht. Gies, Guthmann u. a. berichten über die bei guter Arbeitsweise des Elektrofilters notwendigen Gasvorbehandlung. Sie führte zur Ausbildung der Anlagen als Ein- und Zweistufenfilter, wobei Einzeluntersuchungen Aufschluß über die Wirkung, Nutzleistung der einzelnen Stufen, Korngröße des Staubanfalls, Kraftverbrauch usw. geben. Die Entstaubung führt z. B. von 8 auf 0,003—0,010 g Staub pro cbm Luft. Die dann ins Freie gelangenden Abgase führen zu keiner schädlichen Verunreinigung, wobei wie unter I. erwähnt, der Einfluß auf atmosphärische Erscheinungen noch durchaus möglich ist. Auch die anderen Methoden der Staub- und Nebelabscheidung durch Filter aller Art, Zyklonentstauber usw. sind in ihren Voraussetzungen weiter erforscht (Witzmann). Zur Feststellung der Wirksamkeit von Entstaubern wird auf die unter II. angeführten Methoden verwiesen.

Zu der Entwicklung der Atemschutzgeräte ist festzustellen, daß sie sich auf die jeweils vorkommende Gefahrenquelle einstellen. So sind Masken für viele Arten von Industriestaub, wie Metallputz, Farbspritznebel usw. entwickelt worden. Jedes dieser Filtersysteme hatte die wissenschaftliche Untersuchung des Filtrationsvorganges zur Voraussetzung (Eisenbarth, Ehrhardt, Sommer u. a.). Die Erkenntnis, daß Erkrankungen vor allem durch die Feinanteile eines Staubes unter 3 μ verursacht werden, machte den Ausbau der Kolloidfilter für hohe Leistung notwendig.

Schrifttum.

Abernethy, J. West Scotland Iron Steel Inst. **44**, 39 (1936).
Aliverti, Atti Soc. ital. Progr. Sci. **5**, 231 (1939).
Alivertina, Nuovo Cimento **15**, 66 (1938).
C. S. Anderson und Dible, J. of Hyg. **38**, 185 (1938).
E. Anderson, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **34**, 589 (1938).
Andreasen, Bl. Bergshandtering Vänner **23**, 435 (1938); Tekn. Tidskr. **69**; Kemi **25**, 35 (1939); VDI.-Forchungsh. **399** (1939); Kolloid-Z. **86**, 70 (1939); Kem. Maanedsbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. **20**, 46 (1939).
Angus und Stewart, J. ind. Hyg. Toxicol. **19**, 58 (1937).
Anselm, Zement **28**, 15f. (1939).
Ashley, Chem. metallurg. Engng. **47**, 321 (1940).

Askey und Feachem, J. Soc. chem. Ind. **57**, 272 (1938).
Audibert, Rev. Ind. minérale **1938**, 453.
Baker und Finn, Nature (London) **146**, 747 (1940).
Balestra und Molfino, Rass. Med. appl. Lavoro ind. **13**, 5 (1942).
Balsson, Ber. allruss. wärmetechn. Inst. (russ.) **1934**, 16.
Bangert, Angew. Chem. **51**, 209 (1938).
Barnes, Amer. J. publ. Health Nations Health **26**, 274 (1936).
Barthelmess, Tonind.-Ztg. **62**, 1025f. (1938).
Batla und Leclerc, Bul. Soc. Chim. Romania **15**, 13 (1933).
Bauer und Hagen, Arbeitsschutz **1940**, 286; **1942**, 112.
Belani, Wbl. Papierfabrikat. **71**, 59 (1940).
Berger, Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltechn. **20**, 475 (1941); Arbeitsschutz **1942**, 57.
di Biati, Klin. Wschr. **1939**, 14.
Bickert, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**, 674 (1933).
Bijl, Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 61 (1941).
F. W. Bisshop, Ceram. Age **32**, 146 (1938).
Blanke, Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **17**, 293 (1936).
Bloomenthal und Deutsch, Physic. Rev. **57**, 1068 (1940); Bull. Amer. physic. Soc. **15**, 20 (1940).
Bloomfield, Publ. Health Rep. **48**, 961 (1933); Mechan. Engng. **55**, 229 (1933).
Bloer und Mitarbeiter, Trans. Brit. ceram. Soc. **38**, 1 (1939).
Böhme, Dtsch. med. Wschr. **65**, 366 (1939); Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **8**, 449 (1938).
Bohne, Dtsch. med. Wschr. **66**, 1024 (1940).
Bosanquet und Pearson, Trans. Faraday Soc. **32**, 1244 (1936).
Brachmann, Arbeitsschutz **1940**, 172.
D. Brandt, Bull. Amer. ceram. Soc. **20**, 123 (1940).
Brauer, Chemiker-Ztg. **64**, 289 (1940).
Bret, Progr. agric. viticole **100**, 522 (1933).
Biscoe und Mitarbeiter, Bull. Instn. Min. Metallurgy **291**, 1 (1937); Nature (London) **139**, 753 (1937); Bull. Instn. Min. Metallurgy **393**, 1 (1937); J. chem., metallurg. min. Soc. South Africa **38**, 42 (1937); Colliery Guard. J. Coal Iron Trades **155**, 283 (1937); Mikrochim Acta (Wien) **1**, 266 (1937); Sci. Progr. **33**, 447 (1939); Sci. J. Roy. Coll. Sci. **9**, 24 (1939); Ind. Chemist chem. Manufacturer **15**, 437 (1939); J. Roy. Soc. Ass. **88**, 104 (1939).
Bromleg, Brit. J. Radiol. **11**, 345 (1939).
Brown und Mitarbeiter, U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Rep. Invest. **3289**, 1 (1935); **3373**, 1 (1938); U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Inform. Circ. **7026**, 1 (1938).
Brunt, Trans. Faraday Soc. **32**, 1264 (1936); J. sci. Instruments **16**, 137 (1939).
Bryan und Mitarbeiter, J. Roy. techn. Coll. **3**, 493 (1935); **4**, 406 (1938).
Bumgardner, Mech. Engng. **60**, 610 (1938).
Burkhardt, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **39**, 244 (1939).
Bush, Ind. Chemist chem. Manufacturer **14**, 97 (1938); South African Min. Engng. J. **48** II, 797 (1938).
Calman, Ind. Chemist chem. Manufacturer **14**, 306ff. (1938); **15**, 161ff. (1939).
Campell, Brit. J. exper. Pathol. **20**, 122 (1939).
Carman, J. Soc. chem. Ind. **58**, 1 (1939); J. chem., metallurg. min. Soc. South Africa **39**, 266 (1939).
Carrott, Oil and Colour Trades J. **94**, 1856 (1938).
Chase, Paper Trade J. **111**, 29 (1940).
v. Chossy, Arbeitsschutz **1939**, 168.
Chubb und Braithwaite, Iorn Coal Trades Rev. **139**, 717 (1939).
Chuchrina, Arbeitsschutz (russ.) **1938**, 54.
Clark und Reynold, Ind. Engng. chem., analyt. Edit. **8**, 36 (1936).
Coste, Trans. Faraday Soc. **32**, 1162, 1198 (1936).
Cummings, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **141**, 288 (1940).
Dahl, Tidskr. Kjemi Bergves. **19**, 135 (1939).
Dautrebande und Mitarbeiter, Gaz de Combat **2**, 193 (1936); C. R. Acad. Sci. **205**, 156, 329 (1937).
F. R. Davis, Heat. and Ventilat. **36**, 56 (1939).
R. W. Davis, Chem. and Ind. **58**, 334 (1939).
Dawson, J. of Hyg. **39**, 405 (1939).
Decker und Drake, Iowa State Coll. J. Sci. **14**, 345 (1940).
Denny und Mitarbeiter, Canad. min. metallurg. Bull. **324**, 238 (1939); Canad. med. Assoc. J. **40**, 213 (1939).
Derdack, Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **25**, 167 (1938).
Desai, J. Univ. Bombay **3**, 195 (1934).
Dicke, Glückauf **75**, 193 (1939).
Downs, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **31**, 134 (1939).
Draeger Werke, Draeger-H. **196**, 3835 (1938); **206**, 4365 (1940).
Drinker, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **31**, 1316 (1939).
Dufraisse und Gorman, C. R. Acad. Sci. **207**, 1221 (1938).
v. d. Dussen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 873 (1935).
Ebeling, Concrete **46**, Cement Mill Sect. **119** (1938).
Ehrhardt, Arbeitsschutz **1940**, 191; Gasmaske **13**, 7 (1941).
Ehrismann, Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **122**, 166 (1939).
Eigenberger, Chemiker-Ztg. **63**, 238 (1939).
Eisenbarth, Kolloid-Z. **75**, 253 (1936); Gasmaske **10**, 35 (1938); **11**, 29 (1939); **13**, 24 (1941).
Elstad, Nordisk Med. **3**, 2527 (1939).
Emmons und Mitarbeiter, Min. and Metallurgy **18**, 417 (1937); Amer. Mineralogist **23**, 654 (1938).
Engel, Wärme **64**, 277ff. (1941).
Estler, Arbeitsschutz **1938**, 229.
Ewang, Nord. med. Tidskr. **16**, 1085 (1938).
Ewensen, Nordisk Med. **48**, 3509 (1939).
Faber, Staub **1936**, 1, 26, 344; **1938**, 4.
Fairhall, J. ind. Hyg. Toxicol. **18**, 668 (1936).
Faust, Tonind.-Ztg. **61**, 59 (1937).
Ferranini, Rass. Med. appl. Lavoro ind. **12**, 553 (1941).
Ficklen und Goolden, Science (New York) **85**, 587 (1937).
Findeisen, Meteorol. Z. **1938**, 121.
Fiesel, Z. Ver. dtsch. Ing. **74**, 134 (1936).
Firket, Trans. Faraday Soc. **32**, 1192 (1936).
Formanek, Hornickky Vestnik **22**, 99 (1940).
Fowweather, Analyst **64**, 779 (1939).
Foxwell, Chem. Age **43**, 181 (1940).
Franck, Z. Physik **87**, 323 (1933).
Freitag, Sprechsaal Keram., Glas, Email **73**, 153 (1940).
Freundlich, Trans. Instn. chem. Engr. **15**, 223 (1937).
Gabnio, Ind. meccan. **22**, 86 (1940).

Galran, Meteorol. Z. **55**, 112 (1938).
Gärtner, Arch. Gewerbehyg. Gewerbepathol. **9**, 634 (1939); **10**, 71f. (1940); Oberflächentechnik **18**, 49 (1941).
Gardner und Mitarbeiter, J. ind. Hyg. Toxicol. **21**, 279 (1939).
Gates, Engng. Min. J. **141**, 51 (1940).
Gaubatz, Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen **61**, 233; **62**, 395 (1940).
Geck, Holztechn. **20**, 188 (1940); Melliand Textilber. **21**, 523f. (1940); Dtsch. Zuckerind. **65**, 518 (1940).
Geilenkirchen, Chemiker-Ztg. **63**, 442 (1939); Chem. Fabrik **12**, 438 (1939).
Germer und Sterkes, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **11**, 583 (1939).
Gerstel, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 616 (1941).
Giamone, Atti X. Congr. int. chim. Roma **4**, 650 (1940).
Giegerich, Trans. Canad. Inst. Min. Metallurgy, Min. Soc. Nowa Scotia **39**, 64 (1936).
Gies, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1938**, 177; Braunkohle **39**, 71 (1940); Dtsch. Technik **9**, 134 (1941).
Giese, Klin. Wschr. **19**, 558 (1940).
Girard, Rev. chim. ind. **42**, 5 (1933).
Glaser, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 94; Arbeitsschutz **1941**, 134.
Gliwitzky, Z. Ver. dtsch. Ing. **80**, 687 (1936); Elektrotechn. Z. **59**, 1149 (1938).
Godshello und Mitarbeiter, Ind. organ. Chem. (russ.) **6**, 26 (1939).
Gösele, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. **10**, 235 (1939); Z. Ver. dtsch. Ing. **84**, 138 (1940).
Gold, Nature (London) **133**, 102 (1934).
Gonell, Arch. techn. Mess. **3**, 43 (1934); Chem. Fabrik **7**, 300 (1934); Braunkohle **34**, 118 (1935); Arch. techn. Mess. **4**, 14f. (1935); Kolloid-Z. **70**, 31 (1935).
Gooden und Smith, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 479 (1940).
Goodhue und Smith, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **8**, 469 (1936).
Gowalewski, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 676 (1939); **10**, 384 (1940).
Grant, Sands, Clays, Minerals **2**, 91 (1936).
Green, Bull. Instn. Min. Metallurgy **362**, 21 (1934). Trans. Faraday Soc. **32**, 109 (1936).
Greenwald, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **139**, 87 (1940).
Groeneveld, Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 23 (1941).
Großkopf, Draeger-H. **1938**, 3895.
Grout, Brit. J. Radiol. **11**, 366 (1938).
Grundmann, Feinmech. u. Präzis. **46**, 243 (1938); Glas u. Apparat **1939**, Nr. 8—12; Arch. techn. Mess. **126**, 152 (1941).
Guthmann, Arch. techn. Mess. **4**, 72 (1935); Stahl u. Eisen **61**, 865 (1941).
Haag, J. Lab. clin. Med. **25**, 610 (1940).
Hadjioloff, Med. Klin. **36**, 894 (1940).
Hagen, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 621 (1939).
Hales, Fuel Sci. Pract. **19**, 231 (1940).
Halley, J. ind. Hyg. Toxicol. **23**, 100 (1941).
Hamlin, Industrial Med. **9**, 429 (1940).
Hanel, Schlägel u. Eisen **35**, 147 (1937); **36**, 27 (1938); Braunkohle **37**, 373f. (1938).
Hardie, Trans. Amer. Soc. mech. Engr. **59**, 355 (1937).
Harper, Brit. J. Radiol. **11**, 354 (1938).
Harris, J. ind. Hyg. Toxicol. **23**, 148 (1941).
Haß, Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **24**, 175f. (1937); Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 97 (1938).
't Hart, Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 65 (1941).
Hatch und Moke, J. ind. Hyg. Toxicol. **18**, 91 (1936).
Hedenstedt, Acta Tubercul. scand. **14**, 265 (1940).
Heidtkamp, Wärme **60**, 783 (1937).
Heller, Gesundheitsing. **57**, 322, 341 (1934); Kl. Mitt. Mitglieder Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. **16**, 175 (1940).
Hellmers und Udluft, Zeiß-Nachr. **2**, 1 (1936); Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **23**, 128 (1939); Jahrb. Preuss. geol. Landesanst. **59**, 727 (1939).
Herbst, Stahl u. Eisen **57**, 1176 (1937).
Hetch und Schwab, Arch. Hyg. Bakteriol. **123**, 283 (1940).
Heyd, Tonind.-Ztg. **61**, 1105ff. (1937).
Heywood, Proc. Instn. mechan. Engr. **140**, 257 (1938); Mech. Wld. Engng. Rec. **104**, 441 (1938); Engineering **146**, 492 (1938).
Hicks und Mitarbeiter, J. ind. Hyg. Toxicol. **19**, 177 (1937).
Hille, Kunstseide **16**, 189 (1934).
Höfer und Tanne, Kali, verwandte Salze, Erdöl **32**, 245 (1938).
R. Hoffmann, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 378 (1940).
Hollmann, Draeger-H. **208**, 4479 (1941).
Holmsen, Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **1**, 165 (1941).
Holstein und Mau, Gasmaske **10**, 76 (1938).
Holzammer, Kolloid-Z. **65**, 377 (1933).
Howard und Mitarbeiter, Colliery Guard. J. Coal Iron Trades **160**, 671 (1940).
Humperdinck, Dtsch. Arch. klin. Med. **184**, 156 (1939).
Hurlbut und Williams, J. industrial Hyg. **17**, 289 (1935).
Iitaka und Shiota, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 897 (1938).
Irwin und Gibson, Canad. med. Assoc. J. **39**, 349 (1938).
Isobe, Concrete **47**, 161 (1939); J. japan. ceram. Assoc. **47**, 200f. (1939).
Iwanow und Kobosew, J. physik. Chem. (russ.) **10**, 1 (1937).
Jacobi, Gießerei **25**, 427 (1938); Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **17**, 21 (1940).
R. Jäger und F. Jäger, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 117 (1941).
Jahns, Gasmaske **10**, 79 (1938).
Jephcott und Mitarbeiter, Canad. med. Assoc. J. **38**, 209 (1938).
Jeppe und Halliday, J. Chem., metallurg. min. Soc. South Africa **38**, 75 (1937).
Jötten und Mitarbeiter, Arch. Hyg. Bakteriol. **111**, 63 (1933); Ber. intern. Kongr. Unfallmed. Berufskrankh. **1938**, 1028; Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 314 (1939); Dtsch. med. Wschr. **65**, 409 (1939); Arbeitsschutz **1940**, 252f.; Chem. u. Ind. **59**, 510 (1940); Arch. Hyg. Bakteriol. **125**, 239 (1941); Arbeitsschutz **1941**, 194; **1942**, 102.

Jones, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10**, 45 (1938).
Jorisson und Mitarbeiter, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 957 (1940).
Junge, Meteorol. Z. **53**, 186 (1936).
Juschmanow und Mitarbeiter, Betriebs-Lab. (russ.) **5**, 820 (1936); **8**, 545 (1939).
Kähler, Naturwiss. **23**, 253 (1935).
Kahlstorf, Dtsch. Arch. klin. Med. **184**, 466 (1939).
Kane, Brick Clay Rec. **91**, 69 (1937).
Kaplan und Mitarbeiter, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10**, 388 (1938).
Kasten, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 337f. (1939).
Kayenburg, Stahl u. Eisen **58**, 276 (1938).
Kerston, Sprechsaal Keram., Glas, Email, **74**, 330 (1941).
Kesper, Chem. Apparatur **26**, 353 (1939).
Kienberger, Schweiz. techn. Z. **1937**, 449.
King und Mitarbeiter, Bull. Acad. Med. **121**, 784 (1939).
Klinger, Bergbau **53**, 207 (1940).
Knabner, Feuerungstechn. **25**, 127 (1937).
Koelsch und Mitarbeiter, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**, 617 (1933); **10**, 519 (1941); Arbeitsschutz **1941**, 462.
Koenig, Brick Clay Rec. **91**, 314 (1937).
Kowschulja, Berg-J. (russ.) **113**, 33 (1937).
Kraschenninikow und Mitarbeiter, Zement (russ.) **5**, 28 (1937).
Kuhn, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 473 (1941).
Lanza und Vane, Amer. Rev. Tubercul. **39**, 419 (1939).
Larcombe, Ind. Chemist chem. Manufacturer **15**, 379ff. (1939).
Leclerc, Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. **1935**, 11ff.
Leitch, Trans. Amer. Foundrymens Assoc. **7**, 209 (1936); J. industrial Hyg. **18**, 699 (1936).
Lessing, Trans. Faraday Soc. **32**, 1223 (1936).
Letterer, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 496 (1939).
Lewine, Nat. Bottlers Gaz. **59**, 48 (1940).
Lieneweg, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1937**, 10.
Liesegang, Erg. angew. physik. Chem. III, **1** (1935); Meteorol. Z. **55**, 184 (1938); Glastechn. Ber. **16**, 328 (1938).
Ljunggren, Tekn. Tidskr. **66**, 331 (1936).
Löbner, Gesundheitsing. **60**, 97 (1937); Kl. Mitt. Mitglieder Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. **16**, 213 (1940).
Löhle, Z. techn. Physik **16**, 73 (1935); Meteorol. Z. **55**, 54 (1938).
Lohfert, Angew. Chemie **52**, 219 (1939).
Löwe, Chemiker-Ztg. **58**, 127 (1934).
Lucas und Dolan, Canad. med. Ass. J. **40**, 126 (1939).
Lutschinsky und Mitarbeiter, Betriebs-Lab. (russ.) **8**, 552 (1939).
Lynch, Min. and Metallurgy **19**, 516 (1938).
Maaszen und Büttner, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 179 (1938).
McMahon, Techn. Bl., Wschr. dtsch. Bergwerks-Z. **28**, 458 (1938); Sci. American **158**, 26 (1938).
Mason und Taylor, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **29**, 626 (1937); **32**, 67 (1940).
Matagein, Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **48**, 199 (1939).
Matla, Chem. Weekbl. **32**, 502 (1935); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 173 (1936); Chem. Weekbl. **36**, 246 (1939); Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 19 (1941).
Matthews und Mitarbeiter, Iron Coal Trades Rev. **129**, 761 (1934); Bull. Instn. Min. Metallurgy **362**, 12 (1934); **386**, 1 (1936); Analyst **63**, 467 (1938); Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 173 (1938).
Mayer, Braunkohle **39**, 31f. (1940); Glückauf **77**, 393 (1941).
Meldau und Mitarbeiter, Z. Ver. dtsch. Ing. **79**, 685 (1935); **80**, 69 (1936); Z. wiss. Mikroskopie **53**, 369 (1936); Trans. Faraday Soc. **32**, 1273 (1936); Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1936**, 1; **1938**, 65; **1940**, 103; Öl, Kohle, Erdöl, Teer **37**, 751 (1941).
W. Meyer, Farben-Ztg. **43**, 1349 (1938); Gasmaske **11**, 77 (1939); Farben-Ztg. **45**, 309 (1940).
Mielenz, Gasschutz u. Luftschutz **7**, 328 (1937).
Milchner und Rötschke, Meteorol. Z. **52**, 326 (1935).
Moll, Batterien **9**, 9 (1940).
Monkhouse, Chem. and Ind. **58**, 596 (1939).
Monnet, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **33**, 839 (1941).
Morizet, Ann. Hyg. publ., ind. soc. **1932**, 129.
Moskowitz und Burke, J. ind. Hyg. Toxicol. **20**, 457 (1938).
Moxley, Trans. Amer. Foundrymen's Assoc. **7**, 191 (1936).
Murphy, Heat and Ventilat. **35**, 39 (1938).
Naeslund, J. ind. Hyg. Toxicol. **20**, 435 (1938); Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 414 (1939); J. ind. Hyg. Toxicol. **22**, 1 (1940).
Naujoks, Draeger-H. **192**, 3647 (1937); **196**, 3833 (1938); **197**, 3892 (1938); **202**, 4162 (1939).
Neale, Trans. Instn. Rubber Ind. **14**, 279 (1939).
Neumann, Gasmaske **8**, 65 (1936).
Nielsen, Bull. Amer. physic. Soc. **15**, 16 (1940); Physic. Rev. **58**, 205 (1940).
Nishnik, Ber. Inst. physik. Chem. Akad. Wiss. Ukr. SSR. (russ.) **7**, 179 (1940).
Noetzel, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **79**, 794 (1938).
Nolan, Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A **41**, 26, 61 (1933); **43**, 5 (1935); Trans. Faraday Soc. **32**, 1152f. (1936).
Nonhebel, Trans. Faraday Soc. **32**, 1291 (1936).
Oberdalhoff, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 435 (1939).
Olbrich, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1942**, 23.
Otto, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 487 (1939); Glastechn. Ber. **17**, 138 (1939).
Owens, Trans. Faraday Soc. **32**, 1223 (1936); Fuel Econ. Rev. **1937**, 37f. (1937); Instn. mechan. Engr., J. Proc. **141**, 187 (1939).
Pancheri, Securitas (Milano) **25**, 33 (1938).
Paoloni, Corriere Ceramisti **19**, 363f. (1938).
Pearson und Mitarbeiter, J. Inst. Fuel **8**, 119 (1935).
Pleschtizer, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **7**, 8 (1937).
Pluhar, Aluminium **22**, 578 (1940).
Pochettino, Atti Soc. ital. Progr. Sci. **5**, 219 (1939).
Policard, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **132**, 190 (1939); Bull. Histol. appl. Physiol. **16**, 18 (1939).
Posspelow, Feuerfeste Mater. (russ.) **8**, 567 (1940).

Prockat und Mitarbeiter, Staub **1936**, 19, 175; **1937**, 16, 249; **1940**, 16.
Prosad und Sen, Philos. Mag. J. Sci. **25**, 993 (1938).
Pulvertaft und Mitarbeiter, Lancet **236**, 443 (1939).
Quitmann und Mitarbeiter, Z. analyt. Chem. **116**, 81 (1939); Angew. Chem. **53**, 80 (1940).
Rammler und Mitarbeiter, Feuerungstechn. **25**, 97 (1937); Braunkohle **38**, 675f. (1939); Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1940**, 6.
Reerink, Z. Ver. dtsch. Ing. **77**, 770 (1933).
Rees, South African J. Sci. **33**, 179 (1937); Sprechsaal Keram., Glas, Email **71**, 561 (1938).
Reploh, Arbeitsschutz **1939**, 144.
Richards, Canad. Min. J. **60**, 121 (1939).
Richardson, Min. Technol. **2**, 5 Techn. Publ. 969 (1938).
E. G. Richardson, Sands, clays Minerals **3**, 129 (1937).
Riddell und Mitarbeiter, J. ing. Hyg. Toxicol. **20**, 566 (1938).
Ritchie und Mitarbeiter, J. Soc. chem. Ind., Chem. u. Ind. **54**, 979 (1935).
Roberts, Colliery Engng. **15**, 290 (1938).
Robertson und Mitarbeiter, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **13**, 331 (1941).
Röhre, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 381 (1942).
Roller, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **37**, 675 (1937); J. Franklin Inst. **223**, 609 (1937).
Rosin und Rammler, Braunkohle **34**, 505f. (1935).
Rowley, Refrigerat. Engng. **32**, 322 (1936); Heat., Pip. air Condit. **10**, 539 (1938); Heat Treat. Forg. **12**, 699 (1940).
Sadd und Mitarbeiter, Chem. and Ind. **57**, 781 (1938).
Sartorius und Jötten, Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **21**, 65 (1934); Arch. Hyg. Bakteriol. **115**, 135 (1935).
Saupe, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 92 (1940).
Sayers und Johns, Publ. Health Rep. **53**, 1453 (1938).
Schleicher und Köster, Gasschutz u. Luftschutz **7**, 22 (1937).
Schmecker und Kabatschnik, Z. chem. Ind. (russ.) **17**, 39 (1940).
Schmidt, Z. Ver. dtsch. Ing. **85**, 800 (1941).
W. Schmidt, Arbeitsschutz **1941**, 218.
Schmittner, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 123 (1938).
Schneller, Chemiker-Ztg. **61**, 454 (1937).
Schöller, Fachl. Mitt. österr. Tabakregie **1938**, 7.
Schramm, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 46 (1941).
Schuhmann, Min. Technol. **4**, 9 Techn. Publ. 1189 (1940).
Schultes, Z. Ver. dtsch. Ing. **74**, 129 (1936).
Schultze, Arch. Hyg. Bakteriol. **119**, 331 (1938).
Schulz, Gasmaske **11**, 57 (1939).
Schuster, Kolloid-Z. **51**, 287, 383 (1930); **69**, 121, 249 (1934).
Schwarz, Protar **4**, 53 (1938).
Shaw, Proc. South Wales Inst. Engr. **55**, 96 (1939); Colliery Guard J. Coal Iorn Trades **58**, 522 (1939).
Shepherd und Läpple, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **31**, 972 (1939); **32**, 1246 (1940).
Shields, Soc. chem. Ind. Viktoria (Proc.) **38**, 1 (1938).
Shobert, Rev. sci. Instruments **10**, 169 (1939).
Siff, J. chem. metallurg. Min. Soc. Shout Africa **38**, 448 (1938).
Silver, Light Metals (London) **2**, 349 (1939).
Sommer, Draeger-H. **208**, 4475 (1941).
Sparks, Brit. J. Radiol. **11**, 371 (1938).
Stach, Z. Ver. dtsch. Ing. **79**, 513 (1935).
Stampe und Mitarbeiter, Draeger-H. **191**, 3571 (1937).
Stipanits, Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben **83**, 77 (1935).
Stoltzenberg, Angew. Chem. **49**, 826 (1936).
Sundius und Bygden, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **8**, 26 (1937).
Sweany und Mitarbeiter, Arch. Pathology **22**, 593 (1936).
Sylla, Med. Klinik **1939**, 79; Glastechn. Ber. **17**, 122 (1939).
Symanski, Arch. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **26**, 139 (1939); Arbeitsschutz **1940**, 272.
Taylor, Ind. Chemist chem. Manufacturer **16**, 285 (1940).
Tödt, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 263 (1939).
Travers, Chem. and Ind. **58**, 226 (1939).
Trice, Min. Techn. **4**, 3 Techn. Publ. 1179 (1940); Bull. Amer. ceram. Soc. **20**, 130 (1941).
Tucker, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **33**, 836 (1941).
Valentiner, Braunkohle **39**, 327 (1940).
Vecco, Calore **14**, 49 (1941).
Vigliani, Rass. Med. appl. Lavoro ind. **11**, 345 (1940).
Voogd und Tadema, Brennstoff u. Wärmewirtsch. **23**, 189 (1941); Gas (Düsseldorf) **13**, 110ff. (1941).
Voss, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 453 (1939).
Waeser, Kolloid-Z. **94**, 128, 243 (1941); Chem. Apparatur **27**, 262 (1940); Chem. Fabrik **14**, 39 (1941).
Wehrli, Chem. Fabrik **13**, 362 (1940).
Wellmann, Feuerungstechn. **25**, 108 (1937).
Wenusch und Schöller, Fachl. Mitt. österr. Tabakregie **1938**, 5.
Wheeler, Trans. Faraday Soc. **32**, 1244 (1936).
Whitehouse, J. ind. Hyg. Toxicol. **20**, 556 (1938).
Williams, Safety Engng. **73**, 49 (1937).
Wijffels, Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 13 (1941).
Wolff, Metallbörse **24**, 1337ff. (1934).
Wylam, Chem. Age **39**, 196 (1938).
Zimmermann, Feuerungstechn. **25**, 104 (1937).
Zschacke, Glashütte **70**, 361 (1940).
Zweiling, Gießerei **27**, 362 (1940).
Protar **3**, 175ff. (1937).
Sprechsaal Keramik, Glas, Email **71**, 561 (1938); **73**, 4 (1940).
Gasmaske **11**, 29 (1939); **12**, 46, 65 (1940); **13**, 20 (1941).
Angew. Chem. **54**, 152 (1941).

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

De Decker, H. C. J.-Delft, **Über die Beurteilung von Aluminiumpulver für Farbe.** (Verfkroniek **15**, 24 und 39, 1942; Farben-Chemiker **13**, Nr. 8, 1942.)

Das Al-Pulver hat eine außerordentliche Bedeutung für den Schutz von Bauten im Freien bekommen. Zur Prüfung der aus Al-Pulver und Bindemitteln hergestellten Filme auf Widerstandsfähigkeit gegen Durchtritt von Wasser wurde ein Verfahren des Referenten etwas abgeändert: Eine Mischung von Gelatinelösung und Kautschuklatex wurde in dünner Schicht auf Glasplatten auftrocknen gelassen. Sie ist im trocknen Zustand klar durchsichtig, wird aber beim Anfeuchten weiß opak. Darüber kommt eine dünne Schicht einer schwarzen Leinölfarbe, welche Wasser leicht durchtreten läßt. Auf diese wird in dünner Schicht die bindemittelhaltige Al-Farbe aufgetragen. Nach deren Trocknung wird die Platte in Wasser gelegt und die Zeit bestimmt, bis zu welcher das Wasser bis zur Latex-Gelatine durchgedrungen ist und dadurch die schwarze Zwischenschicht unsichtbar wird.

Die mikroskopische Untersuchung von Querschnitten durch die Filme ergibt, daß die Widerstandsfähigkeit gegen den Durchschlag von Wasser mit der Orientierung der Al-Teilchen steigt. Diese ist um so eher möglich, je flacher die Teilchen sind. Von großer Bedeutung ist außerdem neben der Oberflächenspannung und der Viskosität des Bindemittels noch die Attraktion zwischen Pigment und Bindemittel. Letztere wird durch den molekularen Bau des Poliermittels und des Bindemittels bestimmt. Die Grenzschicht ist aufgebaut: /Al/Al_2O_3/HOR/Bindemittel/, wobei HOR das aus einer polaren organischen Substanz (mit OH-Gruppe) bestehende Poliermittel ist.

Bei Al-Teilchen von kolloider Größenordnung steigt die Wasserfestigkeit mit der Teilchengröße. Denn die kleineren Teilchen ordnen sich nicht so gut parallel zur Oberfläche wie die größeren. Auch das Aussehen der Farbschicht verbessert sich mit der Orientierung. R. E. Lg.

Franz, E., K. Riederle, F. Fleischmann und W. Winkler-Berlin-Zehlendorf, **Zur Gewinnung synthetischer Fasern aus Proteinen und proteinähnlichen Körpern.** (Forschg-Ber. Zellwolle-Kunstseide-Ring **2**, 32, 1942.)

Kunstfasern auf Zellulosebasis werden immer mehr der Baumwolle als der Wolle ähnlich sein. Baumwolle und Zellwolle haben zwar eine hohe Reißlänge, aber geringe Dehnung. Im Gegensatz dazu haben die auf Eiweißbasis aufgebauten Fasern wie Wolle, Textil- und Labkaseinfasern eine verhältnismäßig geringe Festigkeit bei hoher Dehnung. Diese beiden Fasergattungen sind deshalb auf verschiedenen textilen Gebieten einzusetzen.

Reiß-, Scheuer- und Biegefestigkeit der Eiweißfasern steigt mit steigendem Molekulargewicht. Da das (in Schwarza verwendete) Labkasein ein doppelt so großes Molekül wie das Textilkasein hat, besitzt die daraus hergestellte Faser auch geringere Empfindlichkeit gegenüber manchen Chemikalien. — Bei der Verarbeitung auch von Zein, Fischeiweiß usw. hat man bisher hauptsächlich darauf geachtet, die peptidartig vorhandenen langen Kettenglieder möglichst unbeschädigt zu lassen. Auf die im Ausgangsmaterial vorhandenen anderen Bindungsverhältnisse wie Querverbindungen, Salzbindeglieder, Nebenvalenzen, räumliche Anordnung hat man kaum Rücksicht genommen. Welch große Bedeutung diese aber haben, wird am Vergleich des Kollagens mit dem Glutin und des Keratins mit dem (von den S—S-Brücken befreiten) Keratein gekennzeichnet. Die wenig befriedigenden Spinnversuche mit Gelatine oder Keratein bestätigen, daß die Länge der Aminosäureketten keineswegs allein entscheidend für die Eignung zur Fasersynthese ist. In Versuchen mit Benzochinon wird gezeigt, wie durch Zusätze die Widerstandsfähigkeit des Labkaseins noch gesteigert werden kann.

In hohen Konzentrationen von Harnstoff und anderen einfachen N-haltigen Verbindungen zerfällt das Eiweißmolekül, ohne daß ein Lösen von Peptidbindungen eintritt. Bei Entfernung des Harnstoffs bildet sich die ursprüngliche Teilchengröße zurück. Das wird als Modell genommen für die Reihe der Spinnlösungen aus Kasein: Durch die NaOH findet eine Deaggregation des 375000 großen Moleküls in ein Vielfaches von 17000 statt. Durch allmähliche Bildung von Natriumkaseinat vermindert sich die freie NaOH. Damit wächst die Molekülgröße.

Die Formaldehyd-Härtung der Eiweißfaser muß langsam und unvollkommen bei p_H 1,5 bis 2,5 erfolgen, da im mehr neutralen Gebiet der Gerber die Faser brüchig und spröde werden würde. Der Chemismus wird erörtert, der zwischen einer bei 30° C, bei 70° C durchgeführten Härtung und schließlich bei einer Vorhärtung bei 30° C und nachfolgender Behandlung bei 70° C, wie es für die Praxis allein möglich ist, anzunehmen ist. Beim Suchen nach Möglichkeiten eines Ersatzes der heißen Formaldehyd-Härtung ergibt sich, daß außer der Nachbehandlung der mit Formaldehyd vorbehandelten Faser neben Benzochinon noch chemisch nahestehende Farbstoffe, auch Säurefarbstoffe der Anthrochinonreihe und die durch Oxydation der primären aromatischen Mono- und Diamine gebildeten, geeignet sind. Angedeutet sind Erfolge im teilweisen Ersatz der Formaldehyd-Behandlung mit einfachen Ketoverbindungen wie o-Diazetylbenzol, Azetylazeton, Oxalylchlorid und Phenylglyoxal. Es wird die Hoffnung ausgesprochen, auch solche Härtemittel zu finden, die das Fasergut weniger anfärben. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Hüttig, G. F.-Prag, T. H., **Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern.** (Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221, 1941.)

Sehr reines, fein disperses Kupferpulver wurde unter konstanten Bedingungen im Wasserstoffstrom auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt. Nach erfolgter Abkühlung wurden das mikroskopische Bild, das Röntgendiagramm, die pyknometrische Dichte, das Schüttvolumen, die Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure, die elektromotorische Kraft, die Reaktivität gegen eine Silbernitratlösung, die Adsorptionsisotherme gegenüber Methanoldampf sowie die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Zerfall von Wasserstoffperoxyd bestimmt. Aus den gefundenen

Versuchsergebnissen und daraus resultierenden Rechenwerten wird der Verlauf der Frittungsvorgänge beschrieben. D.

Hüttig, G. F.-Prag, T. H., **Über die Entgasung fester Stoffe. Über Reaktionen fester Stoffe: 126. Mitteilung.** (Z. anorg. allg. Chem. **249**, 134, 1942.)

Es wird eine auf ein ausreichendes experimentelles Material gegründete Theorie ausgearbeitet, welche für feste Stoffe mit bekanntem Schmelzpunkt die Temperaturgebiete anzugeben gestattet, in denen bei allmählich steigender Temperatur eine Auflockerung der Oberfläche ($\alpha = 0{,}29$) sowie eine Auflockerung des Kristallgitters ($\alpha = 0{,}42$) stattfindet. Die in dem Eisen, Kupfer, α-Aluminiumoxyd und Nickel irreversibel festgehaltenen flüchtigen Fremdbestandteile werden bei den genannten Auflockerungstemperaturen abgegeben. D.

Hendus, H.-Stuttgart, **Die Struktur des explosiblen Antimons und des glasigen Selens.** (Z. Physik **119**, 265, 1942.)

Die metastabile schwarze Modifikation des Sb neigt schon bei — 50° C zum Übergang in die metallische. Das durch Elektrolyse von $SbCl_3$ entstandene explosible Sb braucht dazu eine Erwärmung auf etwa 160° C. Unter stärkerer Wärmeentwicklung werden grünliche Wölkchen ausgestoßen.

Wurden bisher Röntgeninterferenzen beim explosiblen gefunden, so neigte man zu der Ansicht (H. v. Steinwehr 1930, C. C. Coffin 1936), daß ein mechanisches Gemenge von amorphem Sb und kristallinem $SbCl_3$ vorläge. F. Kirchner (1932) sprach von einer kolloiden Verteilung des Sb, J. A. Prins (1933, 1935) von einer unterkühlten Flüssigkeit. Hendus stellt nun Interferenzen des Sb selber fest. „Demnach besitzt das explosible Element eine Flüssigkeitsstruktur, die hinsichtlich der Koordinationszahlen und der Atomabstände der Struktur des kristallinen Sb nahezu gleicht."

[Es ist zu bedenken, daß der von Berzelius am Chromoxyd beobachtete Wärmeeffekt nicht nur beim Übergang von der monomolekularen Form in die kristallisierte auftritt, sondern auch beim Kolloiden als Ausgangsmaterial. Damit wird auch die zuweilen erörterte Frage gestreift, ob es berechtigt sei, eine metastabile kolloide Lösung mit einer übersättigten zu vergleichen. Ref.] R. E. Lg.

Menzel, H., und Siegfried Slivinski-Dresden, T. H., **Studien am System LiO_2—BeO—B_2O_3.** (Z. anorg. allg. Chem. **249**, 357, 1942.)

Um die Gläser des Dreistoffsystems im kleinen Maßstab zu verschmelzen und zu gießen, wurde eine besondere Versuchstechnik ausgearbeitet. Desgleichen wurde zur Analyse von Li—Be-Boratgläsern ein eigenes Verfahren zur Anwendung gebracht. Von 30 Versuchsschmelzen unter variierten Ansätzen lieferten 13 Schmelzen nach entsprechender Kühlung stabile Gläser, während die übrigen zu entglasenden Systemen führten. Die stabilen Gläser wurden auf ihre chemische Resistenz und einige physikalische Eigenschaften untersucht. Ebenso wurden Vergleichsdaten der Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen Atmosphärilien ermittelt, wobei sich zeigte, daß die B_2O_3-reicheren Gläser einen stärkeren Angriff erleiden. Die Röntgendurchlässigkeit der Gläser wurde an planparallelen Platten mit 1 mm Schichtdichte ionometrisch gemessen; die Resultate differierten untereinander nur wenig, sind aber mehrfach größer als die entsprechenden D-Werte der Vergleichsobjekte Uviolglas und Aluminium. D.

Hüttig, G. F., und K. Arnestad-Prag, T. H., **Die Rostgeschwindigkeit von gefritteten Eisenpulvern in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur.** (Z. anorg. allg. Chem. **250**, 1, 1942.)

Die Rostgeschwindigkeit verschieden hoch erhitzter Eisenpulver wird ermittelt und in Kurven zur Darstellung gebracht; hierbei zeigt es sich, daß die Rostkurvenmerkmale von der Eisensorte fast unabhängig sind. Proben, die im Wasserstoffstrom vorerhitzt wurden, zeigten bei Vorerhitzungstemperaturen auf 200, 400 und 780° Minima, während sich bei den auf 355, 530 und 850° Maxima ergaben. Was die Auflösungsgeschwindigkeit in einer Eisenchloridlösung betrifft, so zeigten sich ähnliche Verhältnisse. D.

v. Bischoff, F.-Prag, T. H., **Über den Einfluß von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung von Kalziumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure.** (Z. anorg. allg. Chem. **250**, 10, 1942.)

Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Prüfung der Zersetzung von $CaSO_4$ in Gegenwart von SiO_2 im molaren Verhältnis 1:1 bei 1100° innerhalb von 4 Stunden in Luft, SO_2, N_2, O_2, ferner wasserdampfgesättigter Luft von 40, 80 und 90° und Wasserdampf bei Gasausströmungsgeschwindigkeiten von 2 und 4 Litern in der Stunde. Hierbei wird festgestellt, daß der Reaktionsablauf im festen Zustand zwischen $CaSO_4$ und SiO_2 zur Bildung von Kalziumsilikat führt. Als günstigstes Medium (Gasphase) erwies sich Wasserdampf. Die Anwendung der Janderschen Formel und des Arrheniusschen Gesetzes über die Temperaturabhängigkeit war möglich. D.

Hüttig, G. F., und H. H. Bludan-Prag, T. H., **Über die Entgasung von Eisenpulvern verschiedener Herstellung und Vorgeschichte.** (Z. anorg. allg. Chem. **250**, 36, 1942.)

Im Anschluß an die Aufstellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten des Frittungsverlaufes (Kolloid-Z. **97**, 281; **98**, 6, 263, 1941) haben die Verff. den Versuch einer Beschreibung der Entgasung fester Stoffe unternommen (vgl. Z. anorg. allg. Chem. **249**, 134). Die Proben wurden nach verschiedenen Methoden hergestellt. So wurden die Pulver Ia und Ib durch Verdüsen von geschmolzenem Eisen nach einem Schleuderverfahren hergestellt und waren von so feinem Dispersitätsgrad, daß sie durch ein Sieb mit 10000 Maschen/cm² hindurchgingen. Das Ausgangsmaterial war reines Eisen bzw. Gußeisen. Die übrigen Pulver wurden ebenfalls nach eigenen Spezialverfahren hergestellt. Aus den Versuchen ergab sich, daß die in verschiedenen Eisenpulvern enthaltenen Gase in den Temperaturgebieten von 200, 400 und 710° bevorzugt ausgestoßen werden. D.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Asinger, F.-Leuna, **Verfahren zur quantitativen oxydativen Aufspaltung von Ozoniden höhermolekularer Olefine.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 656, 1942.)

Die Bestimmung der Lage der Doppelbindung in einem Gemisch höhermolekularer Olefine gleicher Kettenlänge, aber mit verschiedener Lage der Doppel-

bindung, geschieht zweckmäßig durch Ozonisierung und oxydative Aufspaltung der Ozonide. Man läßt die Ozonide in eine heiße alkalische Suspension von Silberoxyd eintropfen. Nach mehrstündiger Wärmebehandlung wird die Lösung mit konz. Salpetersäure versetzt. Die wasserunlöslichen Fettsäuren schwimmen als ölige Schicht auf der salpetersauren Silbernitratlösung. Dodezylen (1), Tridezylen (1) und andere Olefine konnten so mit 95—98 Proz. Ausbeute in die entsprechenden Säuren übergeführt werden.
W. G. Be.

Aleksejewa, M. W., und B. E. Andronow-Moskau, **Absorption des Schwefelsäurenebels.** (Laborpraxis [russ.] **16**, 18, 1941.)

In Überprüfung der Arbeiten über Nebelabsorption von Remy wurde festgestellt, daß Gaswaschflaschen mit Glasfilter G 3 selbst bei Füllung mit Lauge ungeeignet sind, um bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 Liter/Min. mehr als 80 Proz. eines Nebels der Konzentration 0,3 bis 0,6 mg/Liter festzuhalten. Trockene Wattefilter halten unter angegebenen Bedingungen allen Nebel fest. Besonders günstig ist aber ein aus 6 übereinander befindlichen Kugeln geformtes Absorptionsrohr, dessen unterste Kugel mit einem G 2-Filter versehen ist. Bei der Beschickung mit 0,02 n Lauge, noch besser aber mit einer verdünnten Saponinlösung, findet eine quantitative Nebelabsorption im Geschwindigkeitsbereich von 0,25 bis 0,4 Liter/Min. statt, was auf die Turbulenz der blasigen Schaumbildung innerhalb des Mehr-Kugel-Systems zurückzuführen ist. Neben SO_3 wurden hiermit auch andere Nebelarten geprüft, die sich alle gleich gut festhalten ließen.
Pr.

Schwartz, E., und W. Zimmermann-Oppau, **Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Polymerisationsgrades regenerierter Zellulosen und zur quantitativen Trennung von Baumwolle und Zellwolle.** (Melliands Textilber. **22**, 525, 1941.)

Bei der Erzeugung und Verarbeitung von Textilfasern ist die Frage nach dem Gebrauchswert und dessen Verminderung durch chemische Einflüsse von großer Wichtigkeit. Festigkeitsmessungen durch Einzelfaser-Reißversuche an geschädigtem und ungeschädigtem Material ergeben stark streuende Meßwerte, die Erfassung kleiner, durch chemische Schäden verursachter Festigkeitsverluste ist kaum möglich.

Zur Bestimmung des Abbaues von Textilfasern auf der Basis reiner Zellulose durch chemische Schädigung wurden bereits mit Erfolg Viskositätsmessungen an definierten Zelluloselösungen, meist in Kupferoxydammoniak (Kuoxam) durchgeführt, wobei auch kleinste Schäden bereits quantitativ an der Viskositätsänderung erkennbar sind.

Auf Grund einer von Staudinger aufgestellten Beziehung

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_m \cdot c \cdot DP$$

(η_0 = Viskosität des Lösungsmittels, η = Viskosität der Lösung, c = Konzentration der Lösung in Gramm Zellulose/Liter, K_m = Konstante, für Zellulose in Kuoxam = $5 \cdot 10^{-4}$, DP = Durchschnitts-Polymerisationsgrad) ist die Bestimmung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades von Zellulose durch einfache Viskositätsmessungen an sehr verdünnten Lösungen möglich.

Lösungen von Zellulose in Kuoxam zeigen eine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Es konnte nun gefunden werden, daß sich Kunstfasern aus regenerierter Zellulose vom DP unter 600 nach Anquellen mit Wasser in 10proz. Natronlauge bei — 5° C praktisch quantitativ lösen.

Verf. beschreibt deshalb ein Verfahren zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades von regenerierter Zellulose bis zum DP etwa = 600 unter Verwendung von 10proz. Natronlauge. Diese Methode hat gegenüber der Verwendung von Kuoxamlösung den Vorteil der einfacheren Herstellung und Gehaltskontrolle der Lösungen und der Unempfindlichkeit gegen Luftsauerstoff. Die Berechnung des DP geschieht nach der Beziehung von Staudinger aus der Viskosität, wobei als Konstante K_m (NaOH) der Wert $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ einzusetzen ist.

Lösungsversuche an nativen Fasern unter Anwendung gleicher Bedingungen zeigen, daß gewöhnliche Baumwolle nur zu etwa 2 Proz. in 10proz. Natronlauge (bei — 5° C) löslich ist, während durch Bleichung stark geschädigte Baumwolle stärker löslich ist (etwa 7 Proz.). Die isolierte Hanffaser ist sogar zu 22,5 Proz. löslich.

Es wurde nun ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Baumwoll-Zellwoll-Gemischen und zur Bestimmung des DP der Komponenten ausgearbeitet, das bei allen im Gebrauch üblichen Baumwollsorten, abgesehen von überbleichten oder sonst stark chemisch geschädigten Proben, angewandt werden kann.

Von der ungelösten Probe wird zunächst durch Oxydation mit Bichromat der Trockengehalt bestimmt. Dann wird das Gespinst mit so viel 10proz. Natronlauge behandelt, daß eine stark verdünnte Lösung der Zellwolle entsteht. Die ungelöst gebliebene Baumwolle, die stark mit Natronlauge aufgequollen ist, wird abfiltriert und ausgewaschen, wobei die Filternutsche stets mit Waschwasser bedeckt gehalten wird, um die Baumwolle vor Luftsauerstoff zu schützen. Die bei 60° C getrocknete Baumwolle wird dann in Kuoxam gelöst und ihr DP bestimmt. — Die Lösung der Zellwolle in Natronlauge wird analysiert und die Viskositätsmessung zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades durchgeführt.
W. G. Be.

Zimmermann, W.-Oppau, **Arbeitsvorschriften zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades und der Kupferviskosität von Zellulose.** (Melliand Textilber. **23**, 73, 1942.)

Ausführliche Beschreibung einer Apparatur und Arbeitsmethode zur Bestimmung der Kupferviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades von Zellulose mit Kupferoxydammoniak sowie Ergänzung einer früheren Mitteilung des Verf. über die vereinfachte Bestimmung des Polymerisationsgrades regenerierter Zellulosen mit Natronlauge durch Angabe genauer Arbeitsvorschriften. Abschließend wird eine Vorschrift zur quantitativen Trennung von Mischungen aus regenerierter und nativer Zellulose und Messung des D. P. von beiden Komponenten gegeben.
W. G. Be.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Correns, C. W.-Göttingen, **Beiträge zur Geochemie des Eisens und Mangans.** (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1941**, 219.)

Derjenige Fe-Anteil der Meeressedimente, der nicht in Kornform vom Festlande stammt, stammt aus Flüssen, deren gelöstes Fe im O_2-reichen Meer-

wasser in kolloides $Fe(OH)_3$ umgewandelt wurde. Nach Ausflockung eines Teils des Sols wird ein anderer Teil von Diatomeen aufgenommen, die dann von Foraminiferen gefressen werden. Dann Einbau in deren Kalkgerüst. Dieser biologische Weg bringt eine ganz ungeheure Speicherung gegenüber dem Fe-Gehalt des Meerwassers. Ähnlich ist es beim Mn. R. E. Lg.

Agde, G., und H. Schürenberg-Darmstadt, **Untersuchungen über die Kolloidstruktur der erdigen Braunkohlen.** (Braunkohle **41**, 41 und 65, 1942.)

Fortsetzung der Arbeiten von Agde über die bindemittelfreie Brikettierung erdiger Braunkohlen.

Die sich aus der Röntgen-Analyse ergebende scheibenförmige Struktur des Lignins, der eigentlichen Huminsäure, der Hymatomelansäure und der Restkohle ist grundsätzlich gleich und deutet auf eine Entstehung der humosen Gefügebestandteile aus Lignin. Alle Huminsäuren haben fast gleiches Bindevermögen für Lyosorptionswasser. Das der Restkohlen verschiedener Kohlen unterscheidet sich nach dem Grade der Inkohlung. Es liegen offene Kapillargele vor, nicht Waben- oder Zellgele. Die nicht humosen Gefügebestandteile wirken durch ihre Benetzung und vollständige Umhüllung mit heteropolaren Huminsäuremolekülen ähnlich wie Huminsäureklumpen. R. E. Lg.

Agde, G., **Die Kolloidtheorie, eine kolloidmäßige Erklärung der Bildung und der Festigkeitsunterschiede von Braunkohlenbriketts.** (Braunkohle **41**, 217 und 229, 1942.)

Nach der Kapillartheorie sollen in den Braunkohlenbriketts die Kohleteilchen außer durch Kohäsionskräfte noch durch Haftfilme zusammengehalten werden, die beim Pressen dadurch entstehen, daß ein Teil des als Wabengel-Wasser enthaltenen Wassers herausgepreßt und zwischen die Kohleteilchen gelagert wird. Die ihr entgegenstehende Huminsäuretheorie nimmt eine Verkittung durch die freien Huminsäuren an. Die in vorigem begründete „Kolloidtheorie" soll die Schwächen der beiden Theorien beseitigen und eine Brücke zwischen ihren als gut bezeichneten Seiten schlagen. Die Körner der Brikettierkohlen sind Gelklümpchen und die Briketts geformte Großklumpen von Braunkohlengelen. Die Kolloide in den Gelen werden durch Kohäsionskräfte zusammengehalten, die von den lyopolaren Atomgruppen der Huminstoffe ausgehen. R. E. Lg.

Agde, G., und H. Schürenberg, **Die Restkohlen der Braunkohlen als Beweismittel für die Lignintheorie der Kohlenentstehung.** (Brennstoff-Chem. **23**, 63, 1942.)

Röntgenographische Stützen für die Fischer-Schradersche Theorie, wonach die Humuskohlen aus dem Lignin der Pflanzen und nicht aus deren Zellulose entstanden sind. Die submikroskopischen Huminsäuren und Humine aus Kohlen verhalten sich kristallstrukturell ähnlich synthetischen Produkten, die durch Autoxydation von Polyoxyphenolen gewonnen wurden, während Huminsäuren aus Kohlehydraten amorph sind. Lignin ist aber aus phenolischen Grundkomplexen aufgebaut. Die Bedeutung der Inkohlungsgrade wird betont. R. E. Lg.

Udluft, H.-Berlin, **Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage.** (Keram. Rdsch. **50**, 127, 1942.)

Vorbericht über eine sehr eingehende, vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik preisgekrönte Arbeit. Durch Vergleiche der Steinstaube und der in Lungen gefundenen Mineralbestandteile „konnte der Beweis für eine chemische Auflösung von Quarz in der menschlichen Lunge geführt werden". In Steinkohlen- und Flußspat-Lungen ließ sich nur sehr wenig Quarz, d. h. kristallisierte SiO_2, nachweisen, obgleich jene Gesteinsstaube beträchtliche Mengen davon enthalten hatten. Andererseits gelang aber der Nachweis in den Lungen, „daß eine beträchtliche Menge von freier, kolloider Kieselsäure (Gelkieselsäure) vorhanden war. Diese kolloide Kieselsäure kann im Falle des Steinkohlenbergmannes und des Flußspatbergmannes nur durch Umsetzung aus der eingeatmeten Quarzkieselsäure im menschlichen Körper selbst entstanden sein".

Drei Gruppen von Mineralien werden unterschieden. Unlösliche können durch mechanischen Reiz zur Einkapselung führen. Bei geringen Mengen können sie dadurch unschädlich werden. Zu viele Einkapselungen können aber die Atemfläche verkleinern. Die zweite Gruppe umfaßt schwerlösliche Kieselsäuremineralien, aus denen SiO_2 in Lösung geht und sich zum Teil an anderen Stellen der Lunge usw. wieder ausscheidet. Unlösliche Abbauprodukte wie Serizit können dabei zurückbleiben. Die dritte Gruppe umfaßt lösliche Mineralien (Karbonate, Gips usw.), die wieder ausgeschieden werden.

Nach Einatmung von (mineralogisch) basischem Staub sind nach einer Auflösung in der Lunge hinreichend Kationen vorhanden, um eine (unschädliche) Wegleitung der SiO_2 herbeizuführen. R. E. Lg.

Stranski, I. N.-Breslau, **Über das Verhalten nichtpolarer Kristalle dicht unterhalb des Schmelzpunktes und beim Schmelzpunkt selbst.** (Z. Physik **119**, 22, 1942.)

Schon unterhalb des Schmelzpunktes erfahren die an der Kristalloberfläche locker gebundenen Bausteine Änderungen. Deshalb müssen in der Nähe des Schmelzpunktes neue Flächen an der Kristallgleichgewichtsform erscheinen, welche die Ecken und Kanten abrunden. Diese neu hinzukommenden werden (im Gegensatz zu den anderen Gleichgewichtsformflächen) durch die Schmelze vollkommen benetzbar sein. Die weiter entstehende Schmelze bildet sich dann dort automatisch. Das Innere ursprünglich kleiner Kriställchen muß im allgemeinen bei höherer Temperatur schmelzen als eine große Kristallmasse. R. E. Lg.

Copisarow, A. C., und M. Copisarow, **Kieselsäure und das Liesegang-Phänomen.** (Nature [London] **149**, 413, 1942.)

Auftreten von „Ringen" beim Überschichten von wenig verdünntem Wasserglas mit konzentrierter Salzsäure; die vielleicht über die Opalbildung in der Natur Aufschluß geben könnten. [In Wirklichkeit handelt es sich gewöhnlich um eine Runzelung der SiO_2-Schicht, die bei deren Altersschrumpfung auftritt. Ref.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Collander, R.-Helsingfors, **Diffusion und adenoide Tätigkeit bei der Ionenaufnahme pflanzlicher Zellen.** (Naturwiss. **30**, 484, 1942.)

Bei den meisten Pflanzenzellen, auch bei denen submerser Wasserpflanzen, bei denen eine Konzentrierung durch Verdunsten von Wasser ausgeschlossen

ist, beträgt der Gehalt an leicht diffundierenden Salzen das 1000fache dessen der Umgebung. Bei der Chara-Zelle enthält der Zellsaft nur 0,5 Proz. organischen Stoffes, so daß man nicht annehmen kann, die 1,5 Proz. anorganischer Salze seien durch Adsorption oder andere Bindung an erstere diffusionunfähig gemacht. Die Ansicht von H. Drawert (1941), daß Abwesenheit von „freiem" Wasser eine Rolle spiele, kann hier nicht in Betracht kommen. Die Annahme schwerdurchlässiger Plasmagrenzschichten ist unerläßlich.

Wie E. Overton (1899) gezeigt hat, genügt nicht die Beachtung der einfachen Diffusion. Ein drüsenartiger (adenoider) Stoffaustausch muß hinzukommen. Während die Diffusion von außen nach innen und umgekehrt gleich verläuft, gilt diese Umkehrbarkeit der Richtung nicht beim Adenoiden. Letzteres erlischt bei Sauerstoffentzug. Die Diffusion wird dagegen hierdurch nicht beeinflußt. Anscheinend ist das Adenoide auch mit der Eiweiß-Synthese verknüpft. Collander macht den Vergleich mit der Regelung des Verkehrs durch das Tor eines Gefängnisses, betont dann aber, daß das Wesen des Adenoiden noch ungeklärt ist. R. E. Lg.

Riehl, N., und K. G. Zimmer, **Die Energieausbreitung in festen Körpern und Molekülkomplexen.** (Naturwiss. **30**, 708, 1942.)

Die kettenförmige Anordnung der Nukleinsäure im TM-Virus veranlaßte A. Butenandt (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 276, 1942), eine Energieausbreitung im Sinne von G. Scheibe (Kolloid-Z. **82**, 1, 1938) anzunehmen. Das ist verfrüht. Denn die Nukleinsäure macht nur 5 Proz. des Virus-Volumens aus. Bei der Röntgeninaktivierung ist aber der Treffbereich gleich dem Gesamtvolumen eines Virusmoleküls. Danach ist entweder jede Stelle empfänglich und eine Wanderung unnötig, oder jeder Teil kann Energie leiten. [Bei der Bezeichnung des Virus als Molekül würde das die Schwierigkeit vermindern. Ref.]

In der Störstellen-Theorie von Hedvall (Forsch. Fortschr. **17**, 322, 1941) erweckt zunächst die Tatsache Bedenken, daß schon der Einbau von $^1/_{100}$ Proz. von Phosphorogenatomen in einen Kristallphosphor genügt. Die Fremdstoffatome sind dann bei gleichmäßiger Verteilung 30 Atome voneinander entfernt. Diese Schwierigkeit wird hier durch den Hinweis beseitigt, daß dieser Einbau nicht nur eine streng begrenzte Störung im Gitter veranlaßt, sondern daß dadurch auch die Nachbaratome verzerrt werden. [Vgl. dazu die Bemerkung zum Referat über Bodenstein, Kolloid-Z. **97**, 121, 1941. — Es wäre auch zu überlegen, ob solche Deformationen sich lemniskatenartig nach der Art der Cassinotaxis anordnen können.] R. E. Lg.

Brentano, C., und L. Mazzoleni-Berlin, **Hexosephosphat als Depotform für Kohlehydrat im Muskel? Lactacidogenvermehrung durch Insulin-Traubenzucker beim thyroxinvergifteten Kaninchen.** (Z. ges. exp. Med. **110**, 113, 1942.)

In den Auffassungen über die Bedeutung des Übergangs des echtgelösten Blutzuckers in das kolloide Glykogen für den Kohlehydratstoffwechsel vollziehen sich jetzt Wandlungen. Die Ansicht von L. Lichtwitz (1930 und 1934), daß Traubenzucker und damit der Blutzucker als solcher gar nicht im Muskel verbrennbar sei, sondern daß diese Zuckerverbrennung quantitativ über die Glykogenbildung führe, ist nicht mehr haltbar. Der Weg über das Glykogen und die Milchsäure mit den an die Milchsäurebildung gekoppelten anderen anaeroben Reaktionen scheint nur ein Nebenweg zu sein. Es wird z. B. die Frage aufgeworfen, ob die Störung der Glykogenbildung die Folge einer gestörten Zuckerverbrennung sei. Trotz Feststellung einer Reihe von wichtigen Tatsachen konnten die Verhältnisse noch nicht weitgehend geklärt werden. R. E. Lg.

Schopfer, W. H.-Bern, **Der Vital-Fluoreszenzfarbstoff Thiochrom und seine Rolle als Indikator für Askorbinsäurepermeation.** (Protoplasma **36**, 456, 1942.)

Fluoreszenzmikroskopisch kann die Aufnahme des Farbstoffes in die Vakuole der Allium-Zellen wie bei einem vitalen Fluorochrom ermittelt werden. Charakteristische Kennzeichen dabei sind ferner die Zerstörung des Farbstoffes durch UV-Bestrahlung und die Beeinflussung seiner Fluoreszenz durch die C_H. Unter bestimmten Konzentrationen von Farbstoff und Askorbinsäure ermöglicht ersterer den Nachweis der Intrabilität letzterer, ja vielleicht die Untersuchung der Intrabilität von Säuren überhaupt. —r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Beziehungen zwischen Lage und Teilungsfigur der Kerne und des Protoplasmas einerseits und Wandmizellierung andererseits. Dargestellt an Rippenmeristemen und Spaltöffnungsapparaten.** (Protoplasma **36**, 514, 1942.)

Die Kernteilungsfigur liegt gewöhnlich, die neue Teilungswand immer parallel der Mizellierung (Flächenfortsetzung der Mizelle); nur bei der sogenannten Zweiröhrenteilung hat sich die alte Querwand unter Streckung in der Mitte quermizelliert und ruft dadurch in den beiden neuen Wänden eine Mizellierung parallel der Längswand hervor. Hofmeistersche Regel und Sachssches Gesetz (rechtwinklige Schneidung) werden als Auswirkungen der Mizellierung erkannt. Auch schiefe Wände (Moose, Chara) unterliegen der Ausrichtung der Mizelle der neuen Wände. Richtende Kräfte haben ihren Sitz nicht nur in Plasma und Kern, wie die Stellung schmaler Tüpfel parallel zur Mizellierung und der tangentiale Mizellverlauf bei großen runden Tüpfeln beweisen (Modellversuche mit Luftblasen in Vaselin- und Eucerin; siehe darüber auch in Blättern für Unters.- u. Forschg-Instr. **16**, 1, 1942). Bemerkenswert ist schließlich die Besprechung einer vom Zustrom von Hormonen ebenso wie von Wandmizellierungen abhängigen „Bereitschaftsstellung" der Kerne an Querwänden der Rippenmeristeme und Gelenkzellen und in Nebenzellen von Spaltöffnungen. —r.

Lindahl, P. E.-Stockholm, **Einige Bemerkungen zu der Arbeit „Lithium and Echinoderm Exogastrulation" von C. M. Child.** (Protoplasma **36**, 558, 1942.)

Entgegen Child (in Physiol. Zool. **13**, 1940), der nicht zwischen Exogastrulation und Vegetativierung unterschieden hat, was für die Analyse der Li-Wirkung als notwendig erkannt wird, dem auch der Atmungsunterschied der animalen und vegetativen Keimhälfte im frühen Blastulastadium entgangen ist, soll ein dynamischer Stoffwechselgradient kaum vorhanden sein. —r.

Bukatsch, Franz-München, **Zur Bestimmung des Askorbinsäuregehaltes in gerbstoffführenden Pflanzenteilen.** (Protoplasma **36**, 571, 1942.)

Obgleich die Titrationen mit Redox-Indikatoren

bei Unterscheidung von Stoffen sehr ähnlicher Lage des E_0 schwierig werden, läßt sich durch rasches Titrieren im stark sauren Bereich mittels konzentrierter 2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung bei Berücksichtigung nur der augenblicklichen Reaktion des Indikators der Askorbinsäuregehalt auch solcher Pflanzenauszüge ermitteln, bei denen wegen Anwesenheit ebenfalls reduzierender Begleitstoffe Tillmans Methode versagt. Allenfalls wird die Lösung 1—2 Std. mit Hautpulver ausgeschüttelt. — Ein hoher Askorbinsäuregehalt wird so für ostasiatische Rosenfrüchte und für Blätter von Droseraceen und Nepenthaceen gefunden. —r.

Bancher, E.-Wien, **Mikrochirurgische Studien an pflanzlichen Zellkernen nach UV-Bestrahlung.** (Protoplasma **36**, 607, 1942.)

Durch eine auf das Protoplasma letal wirkende Bestrahlung nimmt der zugleich bestrahlte Kern an Elastizität ab und erfährt unter Umständen eine Koagulation, geringere Bestrahlungen scheinen dagegen das recht labile Gleichgewicht Karyotin/Karyolymphe zu stören (Solbläschenbildung, Nekrose durch unvollständige Gel-Soltrennung, in dest. Wasser Strukturvergröberung usw.). —r.

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Polarisationsmikroskopische Messungen an Eiweißspindeln aus Pflanzenzellen.** (Protoplasma **36**, 616, 1942.)

An Fibrillen isolierter Spindelkörper aus Zellen von Epiphyllum und Impatiens sind ohne Weiterbehandlung und nach mikrurgischer Dehnung Bestimmungen der Doppelbrechung angestellt worden, aus denen Folgerungen in Übereinstimmung mit der leptonischen Deutung durch Küster (siehe Kolloid-Z. **71**, 348) zu ziehen sind. Eigenreferat.

Nielsen, N., und G. Johansen-Kopenhagen, **Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und des Kupfers auf das Wachstum von Bacterium radicicola bei Verwendung verschiedener Stickstoffquellen.** (C. R. Trav. Labor. Carlsberg **23**, 139, 1940.)

Je nach der wechselnden N-Quelle ergibt sich eine Verschiebung des Minimums und Optimums des Wachstums zwischen p_H 6 und 8 und bei Verwendung von Ammoniumsulfat eine starke, von Asparagin eine 10fach geringere Hemmung durch geringe Cu-Mengen (Mittelstellung des β-Alanin), besonders bei hoher C_H. —r.

Ross, B. D., **Verkalkung von Trichinenzysten in vitro.** (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **45**, 531, 1940.)

Die in vitro ausbleibende Membran von Kalziumphosphat um Trichinenzysten kann durch hohen Zusatz von Viosterol herbeigeführt werden. Es handelt sich nicht um eine Beeinflussung des in den Trichinen enthaltenen Glyzerinphosphorsäure spaltenden Ferments, sondern um eine toxische Wirkung auf die Trichinen. [Vgl. die von F. Demuth, Biochem. Z. **234**, 247, 1931 beobachtete Bildung von Kalkmembranen um Gewebskulturen von bösartigen Geschwülsten. Ref.] R. E. Lg.

Pallmann, H., E. Eichenberger und A. Hasler, **Eine neue Methode der Temperaturmessung bei ökologischen oder bodenkundlichen Untersuchungen.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **50**, 338, 1940.)

Aus der Inversionsgeschwindigkeit des in einer Pufferlösung gelösten Rohrzuckers in den ausgelegten oder vergrabenen Ampullen wird polarimetrisch die Mitteltemperatur über einen bestimmten Zeitabschnitt bestimmt. —r.

Levitt, J.-Montreal, und D. Siminovitch, **Die Beziehung zwischen Frostresistenz und physikalischem Protoplasmazustand, I. Der Protoplast als ganzes.** (Canad. J. Res. Sect. C **18**, 50, 1940.)

Zur Untersuchung der Konsistenz und der Plastizität des Protoplasmas frostharter und -empfindlicher Zellen in Abhängigkeit von plasmolytischem Wasserentzug werden als überhaupt oder in bestimmten Fällen ungeeignet gefunden das Zentrifugieren, die Bestimmung der Plasmolyseform, der plasmolytischen Abrundungszeit, der Deplasmolyseschädigung und des Aufhörens Brownscher Bewegung. Mikrurgisch werden sodann Protoplasten von Catalpazellen nach Plasmolyse in ausbalanzierten Lösungen osmotischer Werte zwischen 25 und 200 at durch einen Tüpfel hindurch eingedrückt und die Rückkehr in die vorige Form zeitlich verfolgt, wobei frostresistente Zellen bei höheren Konzentrationen aus einem leichtflüssigen über einen zähen in einen plastischen Zustand übergehen (ähnliche Versuche mit stumpfen Mikronadeln an plasmolysierten Cornuszellen). —r.

Siminovitch, D., und J. Levitt-Montreal, **Die Beziehung zwischen Frostresistenz und physikalischem Protoplasmazustand, II. Die Protoplasmaoberfläche.** (Canad. J. Res. Sect. C **19**, 9, 1941.)

Auch diese Versuche erweisen das Protoplasma frostresistenter Zellen als stärker hydratisiert; seine Grenzschichten reagieren nicht so leicht oder erst später auf plasmolytischen Wasserentzug mit einer Veränderung des physikalischen Verhaltens. Frostresistente Zellen von Cornus, Catalpa und Brassica sind auch gegen Deplasmolyseschädigungen (Form, Oberflächenzunahme, Dauer) stärker resistent, führen aber nicht so leicht zu einseitigen Zusammenballungen der Chloroplasten (Systrophe) und ergeben Plasmafäden erst bei Einwirken höherer plasmolytischer Konzentrationen (also stärkerer Zunahme des Brechungsindex). Bemerkenswert sind auch Versuche mit Tropfen von Nujol und Olivenöl, die mittels Mikropipette durch einen Tüpfel in den plasmolysierten Protoplasten eingeführt worden sind, zumal wenn mit höheren Konzentrationen die Plasmolyse verstärkt und das Objekt dann teilweise deplasmolysiert wird; es zeigt sich, daß die starke Plasmolyse eine Härtung („Gelierung") der äußersten Protoplasmaschicht bewirken kann. —r.

Bancher, E.-Wien, **Zellphysiologische Beobachtungen an Iris Reichenbachii während des Abblühens.** (Österr. bot. Z. **90**, 97, 1941.)

Standorts- und eintägige Schnittpflanzen unterscheiden sich von mehrtägigen Schnittpflanzen durch höhere osmotische Werte, die auch bis zum Aufbrechen der Knospen weniger stark absinken. Junge Kronblattzellen zeigen konvexe Endplasmolyse, drei Tage alte schon viele Teilprotoplasten und systrophisch um den Kern geballte Plastiden. —r.

Osterhout, W. J. V.-New York, **Wirkungen von Hexylresorcinol auf Valonia.** (J. gen. Physiol. **24**, 311, 1941.)

Das gegen das Außenmedium von Valonia +6 MV zeigende Potential des Zellsaftes schlägt bei

Zusatz des Stoffes zum Seewasser nach kurzer Latenzzeit in —28 MV. um und stellt sich dann langsam auf einen gewöhnlich schwachen negativen Wert ein. Wenn das Potential durch 0,3 Mol KCl zum Seewasser 10 bis 31 MV. stärker positiv wird, so läßt sich dieser Einfluß durch jenen Stoff unterdrücken; wenn sich das positive Potential durch Verdünnen des Seewassers (1:1) mit 1,1 mol. Glyzerin um etwa 5 MV. erhöht, so tritt durch ihn keine oder nur eine geringe Änderung in negativierendem Sinne ein. (Vielleicht sind normalerweise die Cl' stärker beweglich, nach Zugabe des Stoffes aber die $Na^{\cdot}$, oder dann beide annähernd gleich beweglich.) —r.

Aubertin, E., A. Lacoste und R. Castagnon, **Vermag eine intravenöse Gabe von Hämoglobinlösung die Gesamtblut-Übertragung zu ersetzen?** (Paris Méd. **1941** I, 377.)

Auf Grund von Hundeversuchen wird die Frage verneint. Bei Anwendung von 7proz. reinen Lösungen findet zwar anfangs eine Sauerstoffübertragung statt. Sie ist aber nur kurzdauernd, da das Hämoglobin bald die Blutbahn verläßt. Die dabei beobachteten Nierenschädigungen sind gering und vorübergehend. Sie werden aber stärker, und es kommen Ablagerungen in der Lunge hinzu, wenn die Konzentrationen des Hämoglobins höher oder niedriger gewählt wurden. R. E. Lg.

Hodge, H. C., **Bestimmung der Adsorption von Phosphaten an Zahnschmelz, Dentin, Knochen und Hydroxylapatit.** (J. biol. Chemistry **138**, 451, 1941.)

Die mit radioaktivem Phosphat ausgeführten Resultate werden so ausgelegt, daß Adsorption eintritt, und zwar ansteigend in der im Titel genannten Reihe. [Die Messung der Radioaktivität könnte aber auch anzeigen, daß in jener Reihe ein steigender Austausch mit P-Ionen des sogenannten Adsorbens eintritt. Ref.] R. E. Lg.

Sevag, M. G., und J. Smolens, **Untersuchungen über die Bindung des Streptokokken-Nukleoproteins.** (J. biol. Chemistry **140**, 833, 1941.)

Die Verbindungen zwischen Proteinen und Nukleinsäure unterscheiden sich (nach geeigneter Vorbehandlung) durch mangelnde oder leichte Abspaltbarkeit von Phosphorsäure, die in letzterem Fall mit $CaCl_2$ unter Niederschlagsbildung reagieren kann. Bei den ersteren wird polare Bindung zu einem Proteinnukleat, bei den letzteren unpolare Bindung zu einem Nukleoprotein angenommen. Im Gegensatz zu einigen nativen Proteinnukleaten erweisen sich die aus einem Streptokokkenstamm gewonnenen Verbindungen als Nukleinproteine. R. E. Lg.

Brauner, L.-Istanbul, **Neue Versuche über den geoelektrischen Effekt an Membranen.** (Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul, Ser. B **7**, 46, 1942.)

Der geoelektrische Effekt auf das Konzentrationspotential wird direkt von der Schwerkraftwirkung auf die Ionengeschwindigkeit, nicht von einer Verlagerung der schwereren Lösung bedingt, wie aus Messungen mit spezifisch leichteren Lösungen und aus Anwendungen hydrostatischer Drucke gefolgert werden kann. Der Effekt hängt von der selektiven Ionenpermeabilität und daher von der C_H ab und kehrt das Vorzeichen bei Membranumladung in deren isoelektrischem Punkte um. Bei Trennung zweier schwach konzentrierter Lösungen durch eine Membran tritt ein ähnlicher Effekt zweiter Art auf, der auf Zugwirkung der Schwerkraft auf die durch die Membran permeierende Ionenart zurückgeführt wird. Bemerkenswerte Komplizierungen ergeben sich ferner unter dem Einfluß der lyotropen Eigenschaften der Ionen. —r.

Collander, R.-Helsingfors, **Die Elektrolyt-Permeabilität und Salz-Akkumulation pflanzlicher Zellen.** (Tabul. Biolog. **19** II, 313, 1942.)

Zusammenstellung der Zahlenangaben aus dem Schrifttum. Bevorzugt sind die an makroskopisch großen Zellen (Charazeen und Valoniazeen) mit chemisch-analytischen Verfahren gewonnenen Ergebnisse. Denn das plasmolytische Verfahren, das bei der Untersuchung der Anelektrolyt-Permeabilität eine so große Rolle spielt, gibt nicht gleich klare und eindeutige Ergebnisse hinsichtlich der Elektrolyt-Aufnahme und noch weniger hinsichtlich des Ionen-Austausches der Zellen. Auch diese Zusammenfassung stützt die allgemeine Regel, daß der dissoziierte Anteil der Säuren und Basen langsam oder überhaupt nicht merklich durch die unbeschädigten Protoplasten permeiert. Dagegen befolgen im allgemeinen die nichtdissoziierten Anteile der Säure- und Basenmoleküle dieselben Regeln wie die Anelektrolyte. Wie bei Collander zu erwarten, betont er dabei die Bedeutung der Lipoidlöslichkeit. Die kleinsten Moleküle zeigen aber dadurch eine Abweichung, daß sie leichter permeieren, als aus ihrer Lipoidlöslichkeit zu erwarten ist.

Manche Angaben, z. B. über das Eindringen stärkerer Basen, werden deshalb beanstandet, weil die eingetretenen Schädigungen der Plasmahaut nicht berücksichtigt waren. Auch in einigen anderen Fällen, z. B. hinsichtlich der Akkumulation von radioaktivem Kalium in Zellsaft und Protoplasma von Vitella clavata (nach S. C. Brooks, 1938) wird eine Nachprüfung gefordert. [Auch hier ist schon einmal auf die Möglichkeit einer Schädigung der Plasmahaut aufmerksam gemacht worden.] R. E. Lg.

Perutz, M. F., **Röntgenanalyse von Hämoglobin.** (Nature [London] **149**, 491, 1942.)

Die Kristallstruktur des Methämoglobins, das zwei Moleküle in der Elementarzelle enthält, ändert sich bei der Trocknung wesentlich dadurch, daß eine Schrumpfung um 29 Proz. in der Richtung der c-Achse eintritt. [Es wäre angebracht, die Struktur des mit konzentrierter Harnstofflösung behandelten Hämoglobins zu untersuchen, wobei es zu einer Spaltung des Doppelmoleküls kommt. Ref.] R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Cauer, H., und G. Cauer, **Das Magnesiumchlorid der Nebelkerne.** (Balneologe **9**, 301, 1942.)

Gewinnung der Nebelkerne durch Taubildung auf der Oberfläche einer Metallkugel. Der Mg-Gehalt schwankt zwischen 0 und 65 γ/cbm Luft.

Obgleich die Verhältniszahlen der einzelnen Ionen nicht konstant sind, wie beim Meerwasser, wird die Spritzwassertheorie zu stützen gesucht, d. h. die Zurückführung der Nebelkerne auf versprühtes Meerwasser, das in die Kontinente getragen wird. Das Mißverhältnis der Ionen wird gedeutet durch ein Entweichen von Cl (besonders im Sommer) in elementarer Form. Man darf also nicht mehr die alleinige Bestimmung des Cl den Berechnungen zugrunde legen.

Bei beginnendem Einbruch von ozeanischer Luft zeigt sich sehr frühzeitig ein Anstieg des Cl. Es ist wahrscheinlich, „daß beim Einbruch von Gebirgsföhn Chlor in Form von feinsten Salzsäurestäubchen, intermediär vielleicht auch als freies Chlor, in die am Boden lagernde Kaltluftmasse eindringt und dort eine Kette von Reaktionen auslöst, die letztlich zur Bildung großer Kerne (schwerer Luftionen) bzw. Dunst führen". Letztere könnten vielleicht feinste Lungengänge zeitweise verstopfen und so zu einem CO_2-Anstieg im Blut führen.

Der Gehalt an HCl (etwa 20 Proz.) der Nebeltröpfchen kann die Korrosion von Metallen befördern. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Fischer, H., und F. Kurz-Berlin-Siemensstadt, **Übermikroskopisches Bild anodischer Oxydfilme auf Aluminium und ihr Wachstum.** (Korros. Metallschutz **18**, Nr. 2, 1942.)

Untersuchungen an 0,1 bis 1,0 μ dicken Eloxalschichten mit dem Siemensschen Elektronenmikroskop nach dem Durchstrahlungsverfahren. Es zeigen sich stets Poren. Bei den aus Oxalsäure auf elektrolytisch geglätteter Oberfläche abgeschiedenen Schichten sind sie größer und weniger zahlreich als bei Abscheidungen aus Schwefelsäure. Über submikroskopischen Unebenheiten (Aktivstellen) finden sich mehr Poren als auf ebenen Bezirken. Wahrscheinlich werden diese submikroskopischen Aktivstellen beim Wachsen der Oxydfilme ebenso bevorzugt wie bei elektrolytischen Metallniederschlägen. Es finden sich Stützen für die Anschauung von W. Baumann (1919), daß das Wachstum der Oxydfilme nicht von Flächen ausgehend in einer ununterbrochenen Front seinen Weg nimmt, sondern vom Grund der Poren, also von vielen einzelnen Bezirken ausgeht. Auch die wulstartigen Verdickungen am Rande der Poren sprechen dafür. — Oszillographische Untersuchungen bestärken die Ansicht von H. Fischer (Metallwirtsch. **18**, 613 und 632, 1939), daß sich Al unmittelbar nach dem Einschalten des Stroms als lösliche Anode betätigt. In H_2SO_4 bildet sich in den ersten 5 Sekunden der Primärfilm. Dieser wird beim Erreichen der maximalen Spannung durchschlagen. In den so gebildeten Poren laufen dann ständig in rhythmischem Wechsel die anodischen Vorgänge ab. Diese bestehen aus Teilvorgängen jeweils von der Auflösung des Al bis zum Durchschlag eines gebildeten Grundoxydfilms. Die gebildete Oxydschicht dürfte aus so viel aufeinandergeschichteten Grundoxydfilmen bestehen, wie es der Zahl jener rhythmischen Wechsel entspricht.

In einem Fall wurde auf 1 μ_2 etwa 60 senkrecht durchstrahlte Poren gezählt. Der Porenquerschnitt ist 1,26 $m\mu^2$. Es werden noch halb so viele schräg verlaufende hinzuzuzählen sein, so daß der Gesamtquerschnitt dieser Poren etwa 8 Proz. der Filmfläche von 1 μ^2 entspricht. R. E. Lg.

Duffek, V., und H. Mahl-Berlin, **Die übermikroskopische Oberflächenabbildung von Metallen nach dem Abdruckverfahren ohne Beschädigung der Probenoberfläche.** (Arch. Eisenhüttenw. **16**, 73, 1942.)

Beim Verfahren von Mahl bringt die chemische oder anodische Ablösung der aufgegossenen Lackschicht eine solche Strukturänderung der Metalloberfläche, daß sie nicht ein zweitesmal zum gleichen Versuch benützt werden kann. Das ist aber möglich, wenn man die Metallprobe mit der 10 bis 50 $m\mu$ dicken Zaponlackschicht als Kathode in einen Elektrolyten bringt, der das Metall kathodisch nicht angreift. Die Lackschicht wird dann in einigen Sekunden von den sich entwickelnden Wasserstoffbläschen abgehoben. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Dobrowsky, A.-Köln, **Über die Herstellung eines neuen Zinkphosphatzementes höchster Volumkonstanz.** (Chem. Technik **15**, 159, 1942.)

Es wird die Herstellung eines neuen Zinkphosphatzementes beschrieben, der die im Handel befindlichen Sorten in mechanischer Festigkeit, Volumbeständigkeit und Imbibitionsfestigkeit übertrifft. Das Pulver aller Phosphatzemente besteht im wesentlichen aus schwerem Zinkoxyd, das durch thermische Zersetzung von Zinknitrat erhalten wird. Der flüssige Teil besteht aus einer phosphorsauren Lösung mit wechselndem Gehalt an Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure und kleinen Mengen Zinkoxyd und Aluminiumoxyd. Des weiteren werden die Eigenschaften des neuen Zementes, insbesondere die mechanische Festigkeit, die Imbibitionsfestigkeit und die Volumkonstanz in Vergleich zu den bekannten Zementen dieser Art gezogen, und seine Überlegenheit ist diesen gegenüber erwiesen. D.

Burkart, W.-Frankfurt a. M., **Porenbeton als Bau- und Isoliermaterial.** (Chem. Technik **15**, 226, 1942.)

Porenbeton ist, wie durch wärmeschutztechnische Untersuchungen festgestellt wurde, mit und ohne Füllmittel oder Zuschlagstoffe (z. B. Flugasche) ein ideales Bau- und Isoliermaterial. Seine Verwendungsmöglichkeiten sind praktisch unbegrenzt, da er sich in einfachster Weise behauen, sägen und nageln läßt. Zur Zeit sind weitere umfangreiche Arbeiten im Gange, um sowohl die Herstellungs- als auch die Anwendungsart weiter zu vervollkommnen. D.

Upton, L. O., **Ein lichtempfindliches Glas und seine Benutzung zur Ultraviolett-Messung.** (Glas-Ind. **21**, 109, 1940.)

Ein reines Silikatglas, welches 0,5 Proz. V_2O_5 und 0,5 Proz. Ce_2O_3 enthält, verfärbt sich bei längerer Bestrahlung mit Wellenlängen zwischen 3000 und 3800 Å von Grün über Gelb nach Purpur. [Kommt hier eine kolloidchemische Deutung nach Art des blauen Steinsalzes in Betracht? Ref.] R. E. Lg.

Williamson, W. O., **Reversibel im Tageslicht dunkelndes Glas mit Titangehalt.** (Trans. Brit. ceram. Soc. **39**, 345, 1940.)

Ein Glas, welches kristallisierten Rutil enthält, färbt sich im Tageslicht dunkel, um im Dunkeln wieder auszubleichen. Ohne Einschluß im Glas zeigt Rutil diese Phototropie nicht. R. E. Lg.

Tousey, R., **Optisches Verhalten von verdampftem und poliertem Quarzglas im äußersten Ultraviolett.** (J. opt. Soc. Amer. **30**, 655, 1940.)

Das starke Reflexionsvermögen, welches besonders der mit KOH angeätzte kristalline und amorphe Quarz bei 910 bis 1436 Å zeigt, wird durch Polieren kaum vermindert, wohl aber durch Aufdampfen einer dünnen Quarzschicht. [Es wird nicht davon gesprochen, ob das gegen die Beilby-Theorie sprechen soll.] R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Weltzien, W., G. Stollmann und A. Schotte-Krefeld, **Reaktionen nativer Zellulose mit Natronlauge unter Sauerstoffausschluß.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **46**, 379, 1941.)

Auch hierbei wird ein gewisser Prozentsatz gelöst. Der verbleibende Anteil ist gegenüber der gleichen Behandlung sehr resistent. Es kann sich nicht um Entfernung von Hemizellulosen handeln. Gewichtsverluste von 10 bis 30 Proz., welche bei dieser Reifebehandlung unter vollkommenem Sauerstoffabschluß stattfinden können, verursachen auffallenderweise in vielen Fällen keinen Festigkeitsabfall.

R. E. Lg.

Jayme, G.-Darmstadt, **Wege zur Erzeugung von Papierzellstoffen maximaler Festigkeit.** (Papierfabr. **40**, 145, 1942.)

Der niedrige Polymerisationsgrad (1000 bis 1200), den Staudinger bei Holzzellstoffen gegenüber Baumwolle (2000 bis 3000) feststellte, ist teilweise bedingt durch eine Depolymerisation bei der Entfernung von Lignin und Hemizellulosen. Es war bekannt, daß ein gewisser Gehalt an Hemizellulosen die Festigkeit erhöht. Solche Zellstoffe lassen sich mit dem Zweistufenverfahren Alkali—Natriumchlorit erhalten.

Im Anschluß an Feststellungen von Staudinger wird bestätigt, daß die Faserlänge nur bei ultrakurzen Fasern (unter 0,3 mm) sämtliche Festigkeitseigenschaften besitzt. Darüber hinaus spricht nur die Fortreißfestigkeit positiv an, während Reißlänge und Doppelfalzung hiervon wenig beeinflußt werden.

R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Guinau, O. A., **Druckfarbe.** (Verfkroniek **15**, 13, 1942; Farben-Chemiker **13**, Nr. 8, 1942.)

Bei den verschiedenen Druckverfahren sind die Anforderungen an Viskosität, Trocknungsart usw. der Farbe außerordentlich verschieden. Wegen der Dünnigkeit der Schicht muß aber immer der Pigmentgehalt und dessen Dispersität sehr groß sein. Da letztere von der Grenzflächenspannung Pigment-Bindemittel abhängt, spielt das Benetzungsmittel eine noch größere Rolle als sonst in der Farbenindustrie.

Trocknen durch Verdunsten von Lösemittel ist beim Buchdruck ausgeschlossen, weil die Farbe zu lange auf den Walzen als dünner Film der Luft ausgesetzt ist. Beim Rotationsdruck verläuft Trocknen durch Oxydation zu langsam. Es bleibt nur das Aufsaugen des Bindemittels durch das Papier möglich. Dazu muß die Viskosität niedrig sein. Bei Stellung höherer Ansprüche muß man die Oxydationstrocknung (Verwendung von Firnis) hinzunehmen. Mischfarben sind meist ungeeignet, weil die verschiedenen Komponenten kein gleiches Ölabsorptionsvermögen haben.

Beim Offsetdruck kann sich mit dem Befeuchtungswasser eine Emulsion bilden, welche auf falsche Stellen geraten kann. Andererseits muß die Druckfarbe doch Wasser aufnehmen können. Da hier eine Gummiplatte das Druckbild auf das Papier überträgt, wird die Farbe nicht wie beim gewöhnlichen Buchdruck ins Papier gepreßt. Vielmehr dringen umgekehrt Papierfasern in die dünne Druckfarbenschicht ein, so daß der Pigmentgehalt besonders hoch gehalten werden muß. Die Anforderungen an den Leinölfirnis sind hier größer. Trotz der Ausdrücke „fette und magere" oder „kurze und lange Druckfarben" ist hier noch Vieles ungeklärt. Und immer wieder stören Gedankenübertragungen aus den anderen Verfahren.

Beim Tiefdruck ist eine rasche Beseitigung des Farbenüberschusses nötig. Das gelingt besser bei einer wenig viskosen Farbe. Aber bei solcher würde an größeren dunklen Partien zu viel Farbe herausgehoben. Deshalb muß man durch ein Rasterverfahren die Druckelemente verkleinern (Rotogravure). Hier kann Trocknung durch Lösemittelverdunstung Anwendung finden. [Beim Woodbury-Druck der 80er Jahre war das Bindemittel Gelatine.] Der Rückstand des Lösemittels darf aber keine Klebrigkeit veranlassen. Die Farbe darf nicht zur Schaumbildung neigen, andererseits aber keine zu hohe Oberflächenspannung haben, damit sich in den Vertiefungen kein zu hoher Meniskus bildet. Zu den Öl- und Emulsionsfarben haben sich neuerdings auch Wasserfarben mit alkalischen Lösungen wie Kasein oder gewisse Kunstharze gesellt. Verdunsten des Ammoniaks oder Neutralisation anderer Alkalien durch saure Bestandteile des Papiers setzt hierbei die Löslichkeit des Bindemittels herab.

R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Heupke, W.-Frankfurt a. M., **Warum ist altbackenes Brot besser bekömmlich als frisches Weißbrot?** (Münch. med. Wschr. **89**, 128, 1942.)

Es ist eine sehr alte Erfahrung, daß Magendarmkranke altbackenes Brot besser vertragen als frisches Weißbrot. Wenn man den Gründen nachgeht, stellt man fest, daß weder ein Unterschied in der Salzsäureabscheidung noch in der Entleerungszeit aus dem Magen zwischen den beiden Brotsorten besteht. Das Altbackenwerden beruht nicht, wie häufig angenommen wird, auf Austrocknungsvorgängen, sondern auf einer Wasserverschiebung zwischen der Stärke und dem Eiweißgerüst des Brotes. Beim altbackenen Brot wird die Krume spröder, so daß sie beim Kauen leicht zerbröselt, in einen feinen Brei verwandelt wird und von den Fermenten schnell durchdaut werden kann. Beim Kauen von frischem Weißbrot klumpen die einzelnen Speisepartikel infolge ihrer klebrigen Beschaffenheit zu festen luftarmen Brocken zusammen und werden in dieser Form verschluckt. Die Lösung der groben Speisepartikel des frischen Brotes nimmt verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch, da das Pepsin nur langsam eindringen und das Klebereiweiß verdauen kann.

Zwieback und Knäckebrot sind sehr wasserarme Gebäcke, sie haben also eine ähnliche spröde Beschaffenheit wie altbackenes Brot. Hierauf beruht ihre leichte Verdaulichkeit.

Auf ähnlichen Unterschieden in der kolloidchemischen Beschaffenheit beruhen die Differenzen in der Verträglichkeit der verschiedenen Pfannenspeisen.

Eigenreferat.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Wolf-Heidegger, G.-Basel, **Zur Spezifität des histochemischen Vitamin-C-Nachweises nach Giroud und Leblond.** (Z. Vitaminforschg. **12**, 1, 1942.)

Das Verfahren beruht auf dem starken Reduktionsvermögen der nichtoxydierten Askorbinsäure auf saure $AgNO_3$-Lösung (unter $p_H = 4$). Die meisten anderen, reduzierend wirkenden Stoffe in den normalen Geweben erfordern dazu ein höheres p_H.

Störend ist das langsame Eindringen des $AgNO_3$ in das Gewebe. Nach v. Tellyesniczky (1926) ist dieses bei 1 Proz. $AgNO_3$ und Lebergewebe 0,5 mm in 1 Stunde, 1 mm in 12 Stunden. Dabei wandert die zugesetzte Essigsäure stark vor. Um die Durchtränkung zu beschleunigen, wird hier die Gefäßinjektion angewandt. Dadurch soll auch die vorherige Verlagerung der Askorbinsäure durch Diffusion vermindert werden. „Die von allen bisherigen Untersuchern festgestellte Kuppelung der intrazellulären Askorbinsäure an bestimmte geformte Plasmaelemente sichert eine weitgehende Lokalisationstreue der Reaktion." (Zwei weitere Veröffentlichungen, ebenda 26 und 52, machen es wahrscheinlich, daß nach einer Nebennierenexstirpation die starke $AgNO_3$-Reduktion in den Kupfferschen Sternzellen der Rattenleber wahrscheinlich teilweise auf Nikotinsäureamid und Laktoflavin zurückzuführen ist.) R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Opitz, H., und H. Reese, T. H. Aachen, **Verschleißverhalten von Kunststoffzahnrädern.** (Kunststoffe **32**, 263, 1942.)

Kunstharzpreßholz und Kunstharzhartgewebezahnräder eines Teilkreisdurchmessers von 195 mm liefen unter Fettschmierung gegen Gußeisenzahnräder. Von den aus Kunstharzpreßhölzern wiesen die aus 1 mm Furnieren mit einem Schränkungswinkel von 45° hergestellten die besten Ergebnisse auf, eine Verdichtung von mehr als 200 kg/cm² brachte keine Vorteile mehr. Eine Zunahme des Verschleißes trat mit steigender Teilkreisgeschwindigkeit, Belastung und abnehmendem Überdeckungsgrad auf. Zum Abschluß wird ein Berechnungsgang für Kunststoffzahnräder zur Ermittelung derjenigen Zähnezahl angegeben, mit deren Hilfe bei einer Laufzeit von 5000 Stunden die größte Leistung übertragbar ist. Im übrigen verhielten sich die Preßholz- und Hartgewebezahnräder gleich. H-J. Orthmann.

Ulrich, M., und Fr. Müller-T. H. Stuttgart, **Festigkeitsuntersuchungen an Zahnrädern aus Kunstharzpreßstoffen.** (Kunststoffe **32**, 270, 1942.)

An Zahnrädern eines Teilkreisdurchmessers von 195 mm und einer Dicke von 50 mm, aus Hartgewebe (grob und fein) und Kunstharzpreßholz wurden statische, Wechsel- und Schlagbiegeversuche vorgenommen. Wie die Versuchswerte und Diagramme genau zeigen, stellte es sich heraus, daß die Biege- und Wechselbiegefestigkeit des feinen Hartgewebes rund 10 Proz. über dem des groben lagen, während umgekehrt die Schlagbiegefestigkeit geringer war. Die Werte für Kunstharzpreßholz lagen jedoch noch weit höher, die Biegefestigkeit war rund 40 Proz., die Wechselbiegefestigkeit 100 Proz. und die Schlagbiegefestigkeit je nach dem Zahnteilungsmodul 20 bis 200 Proz. höher als die des groben Hartgewebes. H-J. Orthmann.

Alder, K., H. Offermanns und E. Rüden, **Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge: IX. Über das dimere Methyl-Vinyl-Keton.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 905, 1941.)

Aldehyde, die eine unsubstituierte Vinylgruppe tragen, zeichnen sich durch ein besonderes Additionsvermögen aus, sie bilden unter Selbstaddition leicht Reinpolymerisate oder mit anderen Reaktionspartnern Mischpolymerisate. Erwärmt man die Monomeren jedoch in Gegenwart von Inhibitoren, so wird die Bildung hochpolymerer Typen verhindert oder zurückgedrängt, und es entstehen Polymerisate, die nur aus wenigen Molekülen bestehen.

Wird Methylvinylketon in Gegenwart von etwas Hydrochinon, das als Inhibitor wirkt, im Autoklaven erhitzt, so bildet sich das Dimere. Aus Abbaureaktionen konnte das Strukturbild des dimeren Methylvinylketons ermittelt werden; es ist das 2-Acetyl-6-methyl-2, 3-dihydro-pyran. Die Konstitution erklärt zwanglos verschiedene von den Verff. durchgeführte Umsetzungen, und zwar sowohl des ungesättigten Dimeren, als auch seines gesättigten Hydrierungsproduktes. W. G. Be.

Bücherbesprechungen.

Kolloide in der Technik. Von Raphael Eduard Liesegang. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 9.) 8°. VIII, 123 Seiten. Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 3.60.

Mit ehrlicher Bewunderung möchte der Referent die vorliegende zweite, völlig neubearbeitete Auflage anzeigen. Das Buch hat die Eigenart, den Leser sofort festzuhalten, gleichgültig, welche Seite er aufschlägt. Nicht nur, daß wohl ausnahmslos jeder Leser in diesem Buche ihm bisher Unbekanntes findet, sondern auch die hohe Kunst der knappen Formulierung und der gleichzeitigen scharfen Beleuchtung des Wesentlichen erweckt immer aufs neue Bewunderung. Auch die Reichhaltigkeit dieser Schau ist staunenswert.

Es gibt heute niemand in Deutschland, der es R. E. Liesegang gleichtun könnte in bezug auf die Virtuosität des Zusammenschauens. Freuen wir Kolloidchemiker uns, daß dieser Lynkeus unserer Wissenschaft uns noch immer solche Ausblicke über unser Reich zeigt. Wo. O.

Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung. Von A. Peterlin und H. A. Stuart. (Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf, Band 8, Abschnitt IB.) Lexikon-8°. 115 Seiten, mit 25 Fig. (Leipzig 1943, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis brosch. RM 13.—.

Die beiden, auch den Lesern der Kolloid-Z. durch sehr bemerkenswerte Originalarbeiten bekannten Physiker geben einen gedrängten, aber ausgezeichneten Überblick mit besonderer Betonung der Theorie, die freilich nicht sehr einfach ist, sondern eingehende Vertiefung verlangt. Das heute schon sehr reichhaltige experimentelle Material kann bei dem beschränkten Umfang der Broschüre naturgemäß nur in äußerst eingedampfter Form gebracht werden. Das Schrifttum ist zunächst nur bis 1939 berücksichtigt worden; doch enthält ein Nachtrag auch Besprechungen einiger besonders wichtiger neuerer Arbeiten.

Zu Seite 92 sei bemerkt, daß W. Haller, dessen wenige, aber wichtige Arbeiten eine sehr erfreuliche Berücksichtigung finden, auch der erste Forscher war, der im Gegensatz zu der damals allgemein angenommenen Staudingerschen Auffassung von der Starrheit von Fadenmolekülen ihre grundsätzliche innere Beweglichkeit hervorzuheben und herauszustellen „wagte" (Kolloid-Z. **61**, 26, 1932). Die bekannten Arbeiten von W. Kuhn in gleicher Richtung erschienen erst kurz hinterher (z. B. Kolloid-Z. **62**, 169, 1933). In nomenklatorischer Hinsicht sei auch

hier wieder der Hinweis erlaubt, daß das Adjektiv „kolloid" gegenüber dem Pleonasmus „kolloidal" seit ca. 30 Jahren die übliche Form geworden ist, und daß statt der nicht sehr glücklichen Termini „Linear- und Sphärokolloide" die Ausdrücke „fibrillare und korpuskulare Kolloide" oder aber „Faden- und Kornkolloide" vielleicht vorzuziehen sind, wobei das letztere Wort ja schon von H. A. Stuart selbst benutzt worden ist. Sodann erlaubt sich der Ref. die Frage, ob nicht auch der Terminus „akzidentelle Doppelbrechung" dem Ausdruck „künstliche Doppelbrechung" vorzuziehen wäre, als Gegenstück zu dem Begriff „autonome Doppelbrechung" der Kristalle. Im ersteren Falle haben wir ein von außen angelegtes Feld, im zweiten liegen die richtenden Kräfte im Innern des betrachteten Systems; vgl. Kolloid-Z. **100**, 47 (1942).

Jeder Kolloidforscher, im besonderen aber jeder Kolloidphysiker, wird mit größtem Nutzen diese übersichtliche Darstellung eines Gebietes studieren, das noch in schönster Entwicklung steht, und das den beiden Autoren besonders in bezug auf die Theorie sehr viel verdankt. Wo. O.

Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis. Von Prof. Dr. E. v. Angerer. Dritte Auflage. 8°. 224 Seiten, mit 107 Abbildungen und 3 Tafeln. (Leipzig 1943, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis brosch. RM 11.80, geb. RM 13.60.

Die Physik ist auch in dieser so bald erschienenen dritten Auflage die Hauptsache. Physik ist die Optik des Objektivs, der Lichtfilter und Blende, die der lichtempfindlichen Schicht, d. h. der Teilchengröße des Halogensilberkorns, des Reflexions- und Diffusionslichthofs usw. Der Berichterstatter denkt daran, daß er vor etwa einem halben Jahrhundert ein Buch „Photographische Physik ohne Optik" schrieb, in dem mehr kolloidchemische Vorgänge vorherrschten wie das Eindiffundieren des Entwicklers in die lichtempfindliche Schicht, die „physikalische" Entwicklung mit naszierendem Silber usw. v. Angerer betont mehr das Erstgenannte. Er hilft dem Photographierenden, der nicht nur knipst und alles andere einem Geschäft überläßt. Er gibt ihm auch Aufschluß über die Abbildungstreue, das Auflösungsvermögen, die photographische Photometrie, das Abschwächen und Verstärken, über die verschiedenen Kopierverfahren und schließlich über die Farbenphotographie. Wer sich auf diesen Gebieten weiter ausbilden will, der findet in diesem leicht verständlichen Buch das Rechte. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Deutsche Chemie als Lehre vom Stoff. Von Conrad Weygand, Professor an der Universität Leipzig. (Die Gestalt; Abhandlungen zu einer allgemeinen Morphologie, Heft 10.) (Halle 1942, Max Niemeyer.) Preis RM 3.40.

Verfasser schreibt zwar einen (was bei Chemikern nicht eben häufig ist) guten deutschen Stil, aber auch einen etwas schweren Stil. Soviel ich ihn verstehe, will er die Chemie aus einer positivistischen Auffassung (als Lehre von den Eigenschaften und Umwandlungen der Stoffe) heraus zu einer zentraleren Auffassung als Lehre vom Stoff selbst führen, um „die Natur lebendig und in ihrer erhabenen Größe" zu sehen. Er stellt sich damit in die Reihe der von Plato ausgehenden, bei den Deutschen Nicolaus v. Cues, Paracelsus, Herder, Goethe groß gewordenen Naturauffassung, die der von den Romanen — Cartesius, Newton usw. — eingeführten entgegengesetzt ist, und bespricht besonders Kekulé. Daß man heute gegenüber dem uns wesensfremden romanisch-rationalistischen (im letzten Grunde nominalistischen) Denken im Sinne Goethes zu einem tieferen morphologischen zurückkehrt und wieder zu den „Müttern" hinabzusteigen sucht, ist gewiß als ein Zeichen charakteristisch deutschen Empfindens zu begrüßen. A. Neuberg (Dresden).

Introduction à la chimie micellaire. Les composés micellaires organiques et biologiques. Von G. Malfitano und M. Catoire. 196 Seiten. (Paris 1942, Hermann & Cie.) Ohne Preisangabe.

„Das Mizell" im Sinne von Naegeli (1875) oder „die Mizelle" im Sinne von Duclaux (1904) — diese Übersetzungsschwierigkeit tritt hier auf. Naegeli wird zwar in Schutz genommen gegenüber manchen falschen Auffassungen seiner Lehre, welche manche Verwirrung bei den Biologen erzeugt hätten. Aber Duclaux schrieb das Geleitwort über den inzwischen verstorbenen Malfitano. Die Gründe für die stärkere Zuwendung zu letzterem findet man in der breiten geschichtlichen Einleitung. Eine solche muß ja nach der eigenen Forschungsrichtung des Darstellenden verschieden von derjenigen anderer Forscher ausfallen. Hier wird hauptsächlich eine Reihe betont von Selmis (1845) „Scheinlösungen" über Grahams Kolloide zu der Mizell-Lehre von Naegeli (1875). Wo. Ostwalds System wird nur nebenbei erwähnt. (In den 111 Schrifttumsanzeigen sind nur noch 9 andere Deutsche genannt.)

Das Mizelläre als „Polymeres der Polymeren oder Komplexe von Komplexen" bildet hier die letzte Einheit über den immer einfacheren Einheiten der „Polimoleküle" (Polymere oder Komplexe, der Moleküle und schließlich der Atome). Die Begründung dieser Auffassung als Einheiten bei Stoffen, die wieder aus Verschiedenem aufgebaut sind, wird immerhin leichter sein als die der Dreieinheit für die Theologen. Das nicht zu viel sagende Wort wird gewiß oft brauchbar sein. Es ist damit z. B. weniger eine Zweiheit betont als in Bennholds Vehikel. Bei solcher Einstellung bringt das Buch in den Behandlungen der Kohlehydrate, Lipoide und Proteine wertvolle Ergänzungen zu anderen Biochemien. Die von Naegeli erhoffte Brücke vom niedermolekularen Chemischen zur Histologie gehört nicht in den Rahmen des Buches.
R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Theoretische Biologie, Bd. 2: Stoffwechsel, Wachstum. Von Prof. Dr. L. v. Bertalanffy. XVI, 362 Seiten mit 100 Abbildungen. 8°. (Berlin 1942, Verlag Gebr. Borntraeger.) Preis geb. RM 24.—.

Die hier erarbeiteten Seiten theoretischer Biologie bilden im Sinne des Verf. eine Lehre von den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Lebenserscheinungen. Er bemüht sich, ein System exakt faßbarer Gesetzmäßigkeiten für den Bereich des Organischen aufzustellen und zu zeigen, wie auf den hier herausgegriffenen Gebieten von Stoffwechsel und Wachstum zahlreiche Erscheinungen „beginnen, unter Führung einer Theorie offener Systeme zu einem einheitlichen theoretischen Feld zu verschmelzen". Bemerkenswert ist hierbei, wie die physikalische und Kolloidchemie die Grundlagen für den Ausgangspunkt, die allgemeine Lehre von der Zustandsform (dem Systemzustand) des Organismus, liefern. Dem Kolloidchemiker geläufige Gesetzmäßigkeiten, wie Massenwirkungsgesetz, Dissoziation, Reaktionsgeschwindig-

keit, Diffusion, Osmose, Donnan-Gleichgewicht, Adsorption, thermodynamische Grundbeziehungen usw., um nur einige zu nennen, werden knapp, aber in einer für den Biologen faßbaren Weise dargelegt. Über die Prinzipien der physikalischen Chemie versucht Verf. dann aber in zweifacher Richtung hinauszuschreiten, indem er die Organismen zum Unterschied von leblosen Kolloidsystemen als offene Systeme charakterisiert und zu Einheiten biologischer Größenordnung zu kommen trachtet, mit welchen dann — und damit berührt er eine dem Kolloidchemiker ganz selbstverständliche Sache — in ähnlicher Weise wie in Physik und Chemie gerechnet werden kann. So ist nicht nur von Molekeln klassischer Begriffsfassung, sondern auch von Fadenmolekeln der kolloiden Größenordnung, sich selbst produzierenden Eiweißbausteinen (Viren, Genen) und kolloiden Leptonen wie mancherlei Zellstrukturen (Chromosomen und ähnlichen Organellen), Zellen, Organismen gewöhnlicher und höherer Ordnung (Lebensgemeinschaften) die Rede. Die spezifisch biologische Theorie des Stoffwechsels umfaßt je ein Kapitel über den chemischen Umsatz, den physiko-chemischen Austausch und den physikalischen Umtrieb der Stoffe im Organismus, während je ein weiteres der 7 Kapitel sich mit der Vereinheitlichung der Prozesse durch Wirkstoffe (Fermente, Antigene und -körper, Vitamine, Hormone), mit Gesamtbetrachtungen zum Stoffwechsel und mit dem Wachstum befaßt. Auch an vielen Stellen dieser, den Kolloidchemiker nur mittelbar angehenden Kapitel stößt der Leser auf ihm geläufige Ergebnisse, sei es bei der mathematischen Analyse der Zellteilung durch Rashevsky, dem Permeabilitätsmodell W. J. V. Osterhouts, den Katalysen, der Blutgerinnung, der Struktur der Proteine, der dem Wachstum zugrunde liegenden Autokatalyse u. v. a. Angenehm berührt, daß die van't Hoffsche Gleichung für die Arbeitsleistung chemischer Reaktionen oder jene von Arrhenius von der Wärmeabhängigkeit nicht nur zitiert, sondern auch abgeleitet, daß aber auch keine physiko-chemischen oder mathematischen Daten ohne sofortige Anwendung auf die biologische Theorie angeführt werden. Ohne alle jene Vorarbeiten wäre jedenfalls weder die Aufstellung noch die Erfüllung des dem Verf. vorschwebenden Zieles möglich gewesen, wie nicht ohne ein Gefühl tiefer Befriedigung festgestellt werden muß. Dem vom Verlag gut ausgestatteten Werke ist ein Verzeichnis der wichtigsten, meist erkenntnistheoretischen und biologischen, Literatur angehängt, die wie auch die herangezogenen Beispiele eine bewußt gewollte Auswahl umfaßt, nicht aber in irgendeiner Richtung Vollständigkeit erstrebt. Eine beigegebene Formelübersicht will vor allem dem mathematisch weniger geübten Biologen gute Dienste leisten. Bemerkenswert sind ferner die mitgeteilten allgemeinen Grundsätze quantitativer Behandlung biologischer Phänomene und Prozesse; befriedigend ist eine mathematische Behandlung erst dann, wenn dadurch über die bloße Beschreibung des Verhaltens hinaus eine biologische Erklärung ermöglicht wird. Leider fehlt es eigentlich an einem Sachverzeichnis, das erst die ganze Fülle des reichlich verarbeiteten Stoffes erkennen lassen würde. Die für den abschließenden dritten Band vorbehaltenen Probleme werden weitere, auch den Kolloidchemiker angehende Fragen berühren.

Hans H. Pfeiffer (Bremen).

Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie. Herausgegeben von Prof. Dr. K. Hinsberg, mit Beiträgen von K. Hinsberg-Berlin, J. Klinke-Ludwigshafen/Rh., Wilh. Rodewald und W. Trappe Berlin. 434 Seiten. (Dresden—Leipzig 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 32.—, brosch. RM 30.—.

Mit dem Erscheinen des vorliegenden Buches ist eine Grundlage geschaffen, die Überblick über das gesamte Gebiet der biochemischen Krebsforschung gibt. Es ist dabei von besonderer Bedeutung, daß nicht nur die einzelnen Versuchsergebnisse in ihren oft widerspruchsvollen Befunden aneinandergereiht sind, sondern daß versucht wird, neben referierendem Aufzählen, so daß die angegebene Literatur als weitgehend vollständige Quelle für eigenes Studium der Originale zur Verfügung steht, eine kritische Sichtung zu geben. Eine sehr straffe Gliederung des Stoffes mit vorzüglichem Inhalts-, Sach- und Autorenregister, sowie Literaturverzeichnis am Ende jedes einzelnen Abschnittes erlaubt eine rasche Orientierung. Vieles kolloidchemisch Wichtige findet sich vor allem in Abschnitt 2 und 3. Abschnitt 4 ist eine in dieser Vollständigkeit sicher einmalige Zusammenstellung von J. Klinke, „Das reticuloendotheliale System (RES) und seine Beziehungen zum bösartigen Geschwulstwachstum". Auch hier finden sich zahlreiche Ausblicke auf Fragestellungen der Kolloidforschung.

H. Knöll (Jena).

Chemische Pionierarbeit: Die neuen Werkstoffe. Von Walter Kwasnik. 8°. 102 Seiten. (Köln 1942, Staufen-Verlag.) Preis geb. RM 2.30.

Man begegnet immer wieder der Erscheinung, daß Laien sich keine rechte Vorstellung von der Chemie und der Tätigkeit eines Chemikers machen können; und selbst bei Eingeweihteren findet man häufig ein völliges Mißverständnis für das methodische Vorgehen eines Chemikers. Daher betrachtet man den Chemiker in Ermanglung einer sicheren und deutlichen Vorstellung seines Faches einerseits mit einem gewissen Respekt, andererseits aber auch zuweilen mit einer Geringschätzung; und manche Zweige der Wissenschaft belieben die Chemie als eine ganz angenehme Hilfswissenschaft anzusehen, der man gütigst Probleme überläßt, deren Lösung wohl anderweitig nicht mehr denkbar ist. Leider werden die wenigsten Menschen sich klar, daß ein großer Teil der auch andere Disziplinen der Wissenschaft bewegenden Probleme im Grunde genommen rein chemischer Natur ist und nur vom Chemiker einer Klärung zugeführt werden kann. Noch geringer ist die Zahl der Menschen, die das ungeheure Ausmaß erkennen, mit dem der Chemiker die heutige Technik befruchtet und weiterhin befruchten wird. Viele Beispiele könnten angeführt werden, die dieses deutlich machen.

Nach dieser Vorbemerkung muß jeder Versuch dankbar begrüßt werden, der es sich zur Aufgabe macht, einen Beitrag zur Schaffung einer allgemein verständlichen chemischen Literatur zu geben, von der wir verlangen müssen, daß sie bewußt den Uneingeweihten aufklären will und daher auch darauf verzichtet, zu unserem chemischen Schrifttum im engeren Sinne gezählt zu werden.

Es ist interessant zu sehen, wie — bewußt oder unbewußt — manche Fachgenossen die obigen Gedanken aufnehmen und sich bei ihren Bestrebungen gerade die Kunststoffchemie als Gegenstand vornehmen. Tatsächlich gibt es wohl kaum einen Zweig der Chemie, der so sehr geeignet ist, Wege und Möglichkeiten zur Aufklärung der Allgemeinheit über das Wesen chemischer Forschung und Technik zu geben,

wie die Kunststoffchemie. Es gibt daher auch schon eine Reihe von kleineren Büchern, die dem vorliegenden Heft des Autors im Grundgedanken entsprechen. Wir begrüßen das kleine Buch von Kwasnik, der bereits durch seine Schrift „Der Chemiker als Forscher" bekannt geworden ist. Nur möchten wir meinen, daß der Autor noch nicht ganz die didaktische Form gefunden hat, um sein Buch populär-wissenschaftlich zu machen. Auf dem Titelumschlag sollen Fabrikschornstein und Spritzflasche offensichtlich symbolisch die Tätigkeit des Chemikers darstellen, eine etwas unglückliche Lösung. Fabrikschornsteine findet man in jedem technischen Betriebe; und die Spritzflasche, die übrigens nicht einmal richtig gezeichnet ist, scheint uns außerordentlich ungeeignet, chemisches Arbeiten zu versinnbildlichen. Uns hätte besser ein kleines Fabrikgelände oder ein Laboratorium gefallen, an dessen Eingang Kalk und Kohle hereingefahren werden und an dessen Ende vielleicht auf kleinen Wagen die einzelnen organischen Werkstoffe herausgebracht werden, wobei an jedem Wagen eine entsprechende Formel angebracht wird. Damit hätte man bereits auf den Inhalt des Buches hingewiesen. W. Scheele (Celle).

Patent-Teil.

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig a. d. E.

Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.

Von Dr.-Ing. Franz Kainer [Krczil] (Aussig a. d. Elbe).
Beh. aut. und patentamtl. beeid. Zivilingenieur für techn. Chemie.

(Eingegangen am 1. Januar 1943)

Trotz des fortgeschrittenen Standes der Adsorptionstechnik sind auch in den beiden letzten Jahren weitere Verfahren zur Herstellung technischer Adsorptionsstoffe und Verfahren zur Anwendung dieser porösen Stoffe für die verschiedensten Zwecke entwickelt oder vervollkommnet worden.

Im nachstehenden wird eine Übersicht über diese neuen Verfahren gegeben.

1. Herstellung aktiver Stoffe.

A. Herstellung aktiver Kohle.

1. Herstellung gasaktivierter Kohle.

Von F. Sitte[1]) ist ein Gasaktivierungsverfahren vorgeschlagen worden, bei dem die an sich bekannte Verbrennung der Aktivierungsgase im oberen Teil eines Schachtofens in der Weise durchgeführt wird, daß die Gase, gegebenenfalls zusammen mit Wasserdampf, gleichmäßig von oben nach unten unter Verwendung eines trichterförmigen Abzugsrohres geführt werden, wobei die Gase erst im Augenblick ihrer restlosen Verbrennung auf das zu aktivierende Material auftreffen und hindurchgeleitet werden.

Auf diese Weise wird, besonders wenn die Gas- und Wärmeströmung möglichst langsam und gleichmäßig vor sich geht, das Auftreten der die Aktivität der Kohle vermindernden Wärmebildung in der Kohle vermieden. Man erreicht dies dadurch, daß durch Regelung des Druckes bzw. des Sogs die Durchtrittsgeschwindigkeit der Aktivierungsgase durch das zu aktivierende Material geregelt wird.

Zur Durchführung dieses Verfahrens ist der in der Fig. 1 schematisch dargestellte Schachtofen geeignet.

Der unten konisch zulaufende Schachtofen 1 wird von der Plattform durch Einfüllöcher 2 mit dem zu aktivierenden Material so beschickt, daß der Schacht ständig bis etwa nur zur Hälfte gefüllt ist. Durch die Rohrleitung 3 wird einem Mischbrenner 4 Luft zugeführt und mit Gas aus einer weiteren Leitung 5 gemischt. Diese Mischung tritt tangential in den Verbrennungsraum 6 und mischt sich dort gegebenenfalls mit aus einer Leitung 7 zugeführtem Wasserdampf. Um eine möglichst vollkommene Mischung herbeizuführen, können gegebenenfalls Prallbleche an der Wand angebracht werden. Die Gase werden sodann abwärts geleitet, und zwar so, daß das Aktivierungsmaterial 8 von der Verbrennung nicht mehr erfaßt wird, d. h. die Aktivierungsgase treffen in dem Augenblick auf die Oberfläche des Aktivierungsmaterials, in dem die Verbrennung gerade beendet ist. Die Aktivierung kann durch angebrachte Schaulöcher 9 überwacht werden. Die bei der Gasverbrennung entstehenden Abgase, die vor allem Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasserstoff, jedoch keinen Sauerstoff mehr ent-

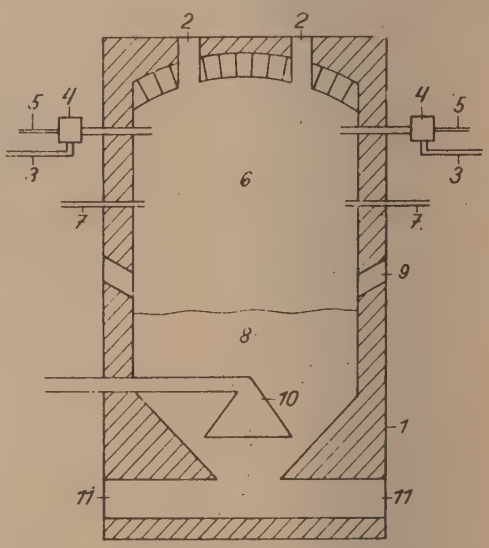


Fig. 1. Schachtofen gemäß DRP. 715874.

[1]) DRP. 715874, Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

halten, dringen langsam, gegebenenfalls unter Wasserdampfzusatz abwärts, durch das Aktivierungsmaterial und vollziehen mit der gleichzeitig übertragenen Verbrennungswärme die Umwandlung des kohlenstoffhaltigen Materials zu aktiver Kohle. Die die Kohlenschicht verlassenden Gase werden durch den Gasabzug 19 abgezogen und können in einem weiteren Ofen als Heizgas Verwendung finden. Die trichterförmige Ausgestaltung des Gasabzuges hat vor allem den Vorteil, daß die Oberfläche der Aktivierungsschicht möglichst horizontal gehalten wird, so daß die oberste Schicht möglichst gleichzeitig mit dem Aktivierungsgas in Berührung kommt. Die trichterförmige Abzugsvorrichtung gewährt weiter durch den unter dem Trichter entstandenen Hohlkegel einen gleichmäßigen widerstandslosen Abzug der Gase, was zur Erzielung einer homogenen Aktivierung unerläßlich ist. Aus dem unter dem Ofen befindlichen Abkühlraum 11 wird die Aktivkohle abgeführt.

Um ein Abwärtsströmen der Gase zu bewirken, ist es notwendig, einen leichten Unterdruck anzuwenden, oder man erreicht dies dadurch, daß man einen Überdruck herbeiführt. Im ersteren Falle ist es notwendig, den Ofen mit einem Eisenmantel zu umgeben, um das Eindringen von Luft durch etwaige Undichtigkeiten zu vermeiden.

Um eine möglichst gleichmäßige Gasführung zu erreichen, können auch mehrere trichterförmige Abzugsrohre eingebaut werden. Es ist ferner bei dieser Anordnung möglich, in einem Ringofen auch feinkörniges Material in der Größenordnung von 1 bis 16 mm mit überraschend großer Ausbeute zu aktivieren.

A. A. Godel[2]) hat sich neuerdings eine weitere Variante solcher Gasaktivierungsverfahren schützen lassen, bei denen das zu aktivierende Material durch sein Eigengewicht in dünnen Schichten über Rutschbahnen herabgleitet, die aus übereinander angeordneten Gleitflächen bestehen und die abwechselnd in entgegengesetzter Richtung zueinander geneigt sind.

Bei der zur Durchführung dieses Verfahrens vorgesehenen Vorrichtung sind in dem Aktivierungsofen eine Mehrzahl von aus übereinander angeordneten Gleitflächen bestehenden Rutschbahnen nebeneinander vorgesehen, zwischen denen die Aktivierungsgase hindurchgeleitet werden, so daß die Gasströme abwechselnd die obere und dann die untere Fläche jeder Kohleschicht berühren, ohne sie zu durchbrechen.

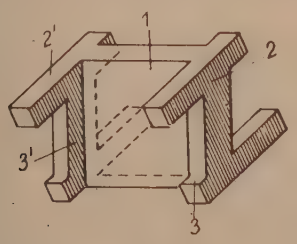


Fig. 2. Gleitflächen gemäß DRP. 708888.

Diese Gleitflächen bestehen im wesentlichen aus einer Platte 1, die mit zwei Z-förmigen Seitenhaltern 2, 2′ fest verbunden ist. Die Neigung der Platte gegenüber den beiden Trägern ist zweckmäßig im wesentlichen gleich oder größer als der Böschungswinkel des zu aktivierenden kohlehaltigen Stoffes. Die Halter 2, 2′ besitzen vorspringende Ränder 3, 3′, die mit der Platte eine Rutschbahn bilden und dazu dienen, das seitliche Abfallen des kohlestoffhaltigen Stoffes zu verhindern.

Den Einbau dieser Gleitbahnen in den Aktivierungsraum veranschaulicht die schematische Darstellung der Fig. 3.

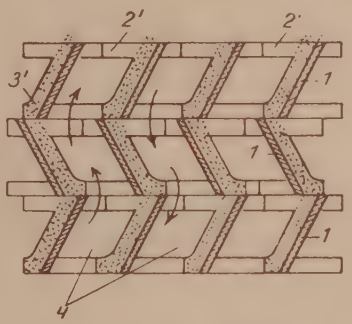


Fig. 3. Querschnitt durch den Aktivierungsraum gemäß DRP. 708888.

Die zum Herabgleiten des kohlenstoffhaltigen Materials in den Aktivierungsraum vorgesehenen Elemente sind so angeordnet, daß die Elemente einer Reihe Platten besitzen, die in der einen Richtung geneigt sind, während die Anordnung der Elemente der darüber bzw. darunter befindlichen Reihe eine solche ist, daß ihre Platten eine entgegengesetzte Neigung haben. Andererseits sind die Elemente einer Reihe gegenüber den Elementen der beiden benachbarten Reihen derart versetzt, daß der kohlenstoffhaltige Stoff M durch sein Eigengewicht in der Weise wandern kann, daß er von einer Platte auf die nächst untere Platte gleichmäßig herunterrutscht und die Platten mit einer dünnen Schicht belegt, die nur dann abfließt, wenn sie unten abgenommen wird. Durch aufeinanderfolgende Lagen und diesen Elementen wird also eine zickzackförmige Rutschbahn von beliebiger Höhe erhalten.

Diese Aufschichtungen bilden andererseits auf- bzw. absteigende zickzackförmige Kanäle, in welchem die Aktivierungsgase in der durch die Pfeile angegebenen Weise strömen können.

Von Yoshikata Ushio[3]) ist weiter eine Variation der Wasserdampfaktivierung vorgeschlagen, die ihrerseits eine Vorgängerin in dem von Maria Kobel vor Jahren ausgearbeiteten Verfahren hat.

Nach den erstgenannten Verfahren erfolgt die Herstellung aktiver Kohle in der Weise, daß man verkohltes Material, z. B. Holz-, Schalenkohle usw., von geeigneter Größe mit Dampf oder Wasser imprägniert, dann auf über 400° erhitzt und schließlich abkühlt. Diese Maßnahmen werden mehrmals wiederholt, bis die gewünschte Aktivitität der Kohle erreicht ist. Die hierbei erhaltene Aktivkohle eignet sich sowohl als Entfärbungsmittel als auch zur Adsorption von Dämpfen oder Giftgasen.

Die Durchführung dieses Verfahrens kann in der in Fig. 4 schematisch gezeigten Vorrichtung erfolgen

[2]) A. A. Godel, DRP. 708888.

[3]) Yoshikata Ushio, DRP. 704292.

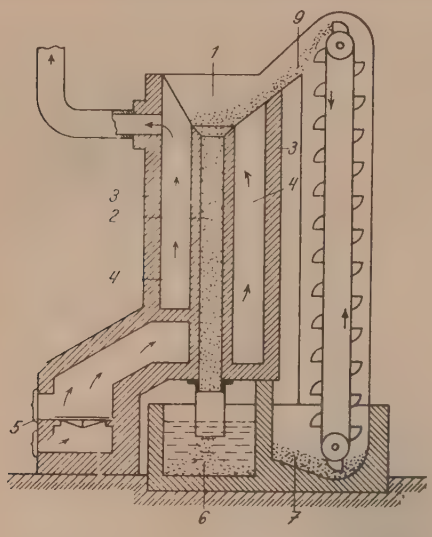


Fig. 4. Vorrichtung zur Wasserdampfaktivierung verkohlter Stoffe gemäß DRP. 704292.

In dieser Figur ist 1 ein Trichter zur Aufnahme des mit Feuchtigkeit gesättigten verkohlten Materials. Das untere Ende dieses Trichters mündet in eine Aktivierungskammer 2, die von einem Flammenraum 4 umgeben ist, der eine zylindrische Wand 3 aufweist. Die Lufteinlaßöffnung 5 ist am unteren Ende des Flammenraumes 4 vorgesehen. Das verkohlte Material wird auf seinem Durchgang durch den oberen Teil der Aktivierungskammer 2 erhitzt und verliert dort seine überschüssige Feuchtigkeit, behält jedoch den für die Aktivierung erforderlichen Teil der Feuchtigkeit bei. Das Material sinkt dann zum mittleren Teil der Kammer herab, wo es unter der Einwirkung von Dampf, der sich aus seiner eignen Feuchtigkeit durch Hitze der Flamme entwickelt, aktiviert wird, und setzt seine Abwärtsbewegung fort, bis es in das in dem unter der Aktivierungskammer 2 gelegenen Behälter 6 enthaltene Wasser herabgleitet und abgekühlt wird.

Das verkohlte Material wird dann dem Wasserbehälter entnommen und nach Entfernung des überschüssigen Wassers nach dem Behälter 7 befördert von wo es durch die Fördereinrichtung 8 nach dem oberen Teil des Ofens gehoben wird. Es läuft dann durch das Förderrohr 9 wieder nach dem Trichter 1 und wird wiederum in die Aktivierungskammer 2 geleitet, wo es nochmals der obenerwähnten Behandlung unterzogen wird.

Eine zehn- bis zwölffache Behandlung genügt für die Zwecke der Herstellung aktiver Kohle zur Verwendung in Gasmasken.

2. Herstellung chemischaktivierter Kohle.

Das bekannte Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle durch Aktivierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen mit Alkali- oder Erdalkalisalzen der Rhodanwasserstoffsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalisalzen anderer Säuren, läßt sich nach H. Walter[4]) wesentlich verbilligen, wenn man an Stelle der Alkali- oder Erdalkalisalze der Rhodanwasserstoffsäure Ammoniumrhodanid verwendet.

Eine weitere Ersparnis kann weiter dadurch erzielt werden, wenn man diese Salzaktivierung mit einer Wasserdampfaktivierung kombiniert.

Man erhält eine solche Aktivkohle z. B. in folgender Weise:

100 Teile Holzkohle werden mit 5 Teilen Rhodanammonium und 15 Teilen Pottasche unter Zugabe von 20 Liter Wasser und 50 kg Teer in einer Misch- und Knetmaschine zu einer plastischen Masse verarbeitet, die bei Drucken zwischen 250 und 350 atü zu den gewünschten Formlingen verpreßt wird.

Die erhaltenen Preßlinge werden 2 Tage oder länger bei Zimmertemperatur auf Horden gelagert und sodann in einem Trommeltrockner bei Anfangstemperaturen von etwa 60° auf 350 bis 400° ansteigend getrocknet und gehärtet und anschließend im Drehofen durch Entgegenblasen von wenig Wasserdampf geglüht. Das geglühte Gut kann direkt verwendet werden, gegebenenfalls nach vorheriger Auslaugung und Trocknung.

Die erhaltene Kohle zeigt bei einem Litergewicht von 316 und einem Wassergleichgewicht von 12 bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 Proz. eine Dienstzeit für Chlorpikrin von 26 Minuten 15 Sekunden und bei einer Wasserzugabe von 28 Proz. von 23 Minuten 25 Sekunden.

An Stelle von Rhodanverbindungen können nach diesem Verfahren Aktivkohlen erhalten werden, die sich ganz besonders gut für die Adsorption von Blausäure eignen.

Man kann auch ferner solche Salzgemische verwenden, die sich während der Trocknung oder während des Glühens in Rhodansalze umsetzen.

In dem genannten Zeitraum ist auch ein Verfahren bekannt geworden, nach welchem die Herstellung aktiver Kohle unter Verwendung von Phosphorsäure wirtschaftlicher gestaltet werden kann.

Die Herstellung von aktiver Kohle unter Verwendung dieses Aktivierungsmittels erfolgte bisher in der Weise, daß man entweder die Phosphorsäure als solche in der Glühhitze auf organische Stoffe einwirken ließ oder sie mit der Kohle selbst unter Reduktion zu Phosphor umsetzte.

H. Huber[5]) hat nun gefunden, daß sich die Herstellung von Aktivkohle aus kohlenstoffhaltigen Stoffen und Phosphorsäure mit der gleichzeitigen Gewinnung von Alkaliphosphaten vereinigen läßt, wenn man die Kohlenstoff enthaltenden Stoffe in Gegenwart von Alkalisalzen mit Phosphorsäure erhitzt.

Als Alkalisalze kommen dabei die Salze aller Säuren, insbesondere die der Schwefelsäure und Salzsäure, ferner z. B. die Mutterlaugen der Ammoniaksodafabrikation in Betracht.

Zur Bereitung der Aktivkohle wird das kohlenstoffhaltige Material, wie Sägemehl, Torf usw., mit einer Lösung von Phosphorsäure und Alkalisalz getränkt, das Gemisch getrocknet, auf Temperaturen von mehr als 500° erhitzt und das entstandene Glühprodukt ausgelaugt.

100 Teile Sägemehl werden mit 200 Teilen einer Lösung getränkt, die 54 Teile P_2O_5 (thermisch gewonnen) und 45 Teile NaCl enthält. Die getrocknete Mischung wird in einem gasbeheizten Drehofen mit direkter sauerstofffreier Flamme auf etwa 600° er-

[4]) H. Walter, DRP. 719168.

[5]) DRP. 710800, Chemische Werke Albert.

hitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, das zur Neutralisation der schwachen Lackmusazidität mit etwas Soda versetzt ist. Die Lösung von etwa 20° Bé wird mit 20—25 Proz. ihres Volumens an Kochsalz versetzt, wobei etwa 90 Proz. des gebildeten Trimetaphosphats in kristalliner Form ausfallen. Die salzhaltige Mutterlauge dient nach dem Zusatz neuer Mengen Phosphorsäure zum Tränken von neuen Mengen Sägemehl.

Wird an Stelle einer thermisch gewonnenen Phosphorsäure eine technische Phosphorsäure verwendet, so ist es zweckmäßig, das Erhitzungsprodukt in schwach ätznatronalkalischer Lauge zu lösen, um dadurch den Teil der Verunreinigungen zu entfernen, der mit dem Metaphosphat in Lösung geht; diese Menge ist jedoch sehr gering, da Trimetaphosphat mit anderen Metallen keine wasserlöslichen Komplexsalze bildet.

Die von der Extraktionslauge abgetrennte Aktivkohle wird gewaschen und getrocknet. Ihre Entfärbungskraft beträgt etwa 40—50 ccm Methylenblaulösung 0,15 Proz. je Gramm Kohle.

Eine als Adsorptionsmittel, als Katalysator oder als Elektrodenkohle gleich gut geeignete Aktivkohle kann man nach einem neuen Verfahren[6]) erhalten, wenn man eine Mischung aus einer durch Aktivierung mittels Kalium-Schwefel-Verbindungen erzeugte Aktivkohle und kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien in Gegenwart von Chlorzink oder eines aktivierend wirkenden Gases einer Wärmebehandlung zur Aktivierung der letzteren Stoffe unterwirft.

Liegt die durch Aktivierung mit Kalium-Schwefel-Verbindungen erhaltene Aktivkohle in pulveriger Form vor, so kann sie in bekannter Weise mit einer Maische von Chlorzink und kohlenstoffhaltigem Material zu Formkörpern verpreßt, dann getrocknet und unter Luftabschluß erhitzt werden.

Geht man von stückiger Aktivkohle — erhalten durch Aktivierung organischer Substanz mit Kalium-Schwefel-Verbindungen — aus, so wird diese Kohle mit einer Maische von Chlorzink und kohlenstoffhaltigen Stoffen imprägniert und dann zur Aktivierung der letzteren Stoffe erhitzt.

Die bei dieser Chlorzinkaktivierung erhaltene Aktivkohle kann vor oder nach der Reinigung von dem darin enthaltenen Chlorzink noch einer zusätzlichen Gasaktivierung unterworfen werden.

Man erhält auf diese Weise eine Aktivkohle hoher Aktivität und mechanischer Festigkeit, die dabei eine bedeutende elektrische Leitfähigkeit aufweist und auch zur Beschleunigung von katalytischen Reaktionen geeignet ist.

Eine solche Aktivkohle kann man z. B. auf folgende Weise erhalten:

a) 1 kg wasserlöslicher Säureteer wird mit konzentrierter Kaliumhydroxydlösung oder den während des Prozesses anfallenden Kaliumsulfidlaugen neutralisiert, bis die schwarze Farbe des Säureteers in braun umgeschlagen ist. Der Kaliumgehalt des erhaltenen Neutralteers, als Kaliumsulfat bestimmt, wird gegebenenfalls durch Zufügen von Kaliumsulfatlösung auf einen Gehalt von 58 bis 60 Proz. Kaliumsulfat gebracht. Die erhaltene Masse wird getrocknet und in Eisentiegeln $1^1/_2$—2 Stunden bei 930° unter Luftabschluß geglüht. Nach dem Abkühlen der Charge auf 200—300° wird durch Einblasen von Wasserdampf die Kohle abgelöscht. Der anfallende Kokskuchen wird durch Auslaugen mit Wasser vom Kaliumsulfid befreit, darauf $^1/_2$ Stunde mit 20proz. Salzsäure gekocht, mit heißem Wasser nachgewaschen und die letzten Salzsäurereste mit wenig Ammoniak entfernt. Schließlich wird die Kohle getrocknet und noch 1 Stunde auf 800° unter Luftabschluß erhitzt. Nach dem Abkühlen unter Luftabschluß werden 100 bis 110 g Aktivkohle von 980—1050 m² Oberfläche pro 1 g Kohle erhalten.

b) 250 g Buchenholzspäne werden mit 1400 ccm einer 35proz. Chlorzinklösung gekohlt und nach dem Erkalten auf der Nutsche scharf abgesaugt. Das Holzmehl soll dann einen Gehalt von 200 g Chlorzink aufweisen. Das so imprägnierte Holzmehl wird nun bei 125—135° so lange getrocknet, bis es sich in eine schwarze plastische Masse verwandelt hat, deren Gewicht etwa 460 g beträgt.

c) 30 g Säureteerkohle, pulverförmig — erhalten nach a) — werden mit einer Lösung von 10 g Chlorzink in 110 ccm Wasser angeteigt und mit 190 g der nach b) hergestellten schwarzen, plastischen Masse innig verrieben. Der erhaltene formbare Teig wird zu Strängen von 2 mm Durchmesser gepreßt, bei 120° getrocknet und unter Luftabschluß erhitzt. Die Temperatur soll dabei im Zeitraum von 2 Stunden auf 650° steigen und diese Temperatur eine weitere Stunde beibehalten. Nach dem Erkalten wird die Kohle durch Auslaugen mit Wasser vom Chlorzink befreit, mit 20proz. Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht und anschließend mit Wasserdampf von 150° ausgedämpft und getrocknet. Man erhält etwa 60—62 g Aktivkohle guter Aktivität und hoher Festigkeit.

3. Herstellung aktiver Elektrodenkohle.

Für die Herstellung von positiven Elektroden für galvanische Elemente verwendet man neuerdings vielfach als wirksame Depolarisationsmasse aktive Kohle. Die Elektrode wird hierbei ausschließlich oder auch nur zum Teil aus aktiver Kohle hergestellt.

Der Gebrauch galvanischer Elemente, bei denen als Depolarisationsmasse aktive Kohle verwendet wurde, hat nun gezeigt, daß das Verhalten aktiver Kohlen als Depolarisatoren durchaus unterschiedlich ist. So zeigten Kohlen gleicher Adsorptionsleistung, die sonst als Maßstab für die Bewertung aktiver Kohlen gilt, keinerlei Übereinstimmung in ihrem Verhalten als Depolarisatoren.

W. Wisfeld[7]) hat nun gefunden, daß die Eignung aktiver Kohlen als Depolarisatoren um so größer ist, je besser sie eine Wasserstoffsuperoxydlösung zu zersetzen vermögen. Für diesen Zweck sind besonders aktive Kohlen geeignet, die so beschaffen sind, daß 0,2 g pulverisierte Kohle in einem wärmeisolierten Gefäß mit 10 ccm destilliertem Wasser aufgeschlämmt nach Zusatz von 25 ccm einer 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung innerhalb von 3 Minuten, ausgehend von 20° C, eine Temperaturerhöhung der Mischung um mindestens 1° bzw. eine Entwicklung von mindestens 25 ccm Sauerstoff (gemessen bei 0° und 760 mm Quecksilber) bewirken.

Das verschiedene Verhalten dreier Arten von Aktivkohle, die zwar die gleiche Adsorptionsleistung besitzen, gegenüber Wasserstoffsuperoxyd jedoch verschiedene Wirkungen zeigen, veranschaulichen die in den Fig. 5 und 6 dargestellten Kurvenbilder.

[6]) DRP. 712081, Deutsches Reich, vertreten durch das Oberkommando des Heeres.

[7]) DRP. 675601, Carbo-Norit-Union Verwaltungs-G. m. b. H.

Die in Fig. 5 mit A bezeichnete Kurve kennzeichnet das Verhalten einer für galvanische Elemente besonders geeigneten Kohle, während die Kurve B das gleiche Verhalten für eine Aktivkohle zeigt, die eben als Elementenkohle noch brauchbar ist. Die durch die Kurve C erfaßte Kohle ist als Depolarisator in galvanischen Elementen ungeeignet.

Die Kurve A läßt einen starken Temperaturanstieg in der Zeiteinheit erkennen. Wie die Kurve zeigt, steigt die Temperatur von 20° in der ersten Minute auf 24°, in der zweiten Minute auf etwa 27° und in der dritten Minute auf etwa 29°. Dieser Temperaturanstieg ist der Geschwindigkeit, mit der Wasserstoffsuperoxyd durch die Kohle zersetzt wird, direkt proportional. Die Sauerstoffentwicklung beträgt unter den gleichen Verhältnissen 125 ccm. Die Sauerstoffentwicklung der Kohle B beträgt in der gleichen Zeit 32 ccm. Die für Elementenzwecke ungeeignete Kohle gemäß Kurve C zeigt am Ende der dritten Minute einen Temperaturanstieg, der noch nicht 1° beträgt; die in dieser Zeit entwickelte Sauerstoffmenge ist bei dieser Kohle etwa 12 ccm.

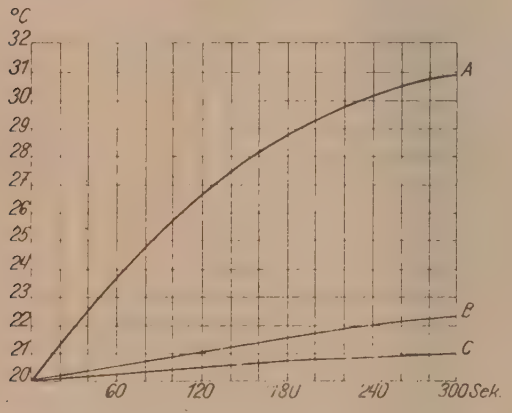


Fig. 5. Verschiedenes Verhalten von Aktivkohlen gleicher Aktivität als Depolisatoren.

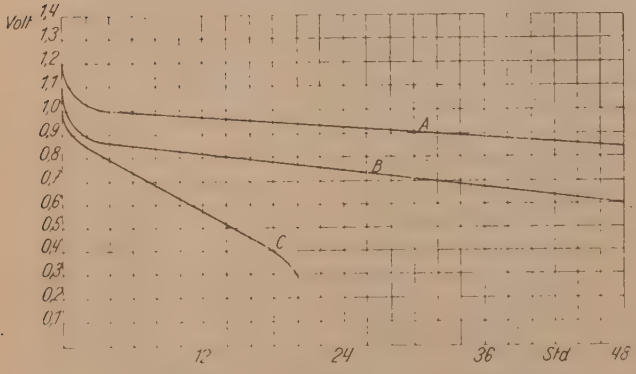


Fig. 6. Verhalten von Elektrodenkohlen.

In der Fig. 6 ist noch das Verhalten der genannten Kohlen in Elementen gleicher Bauart wiedergegeben.

Die in Fig. 6 dargestellten Kurven zeigen die Leistungsunterschiede in dem zeitlichen Spannungsabfall bei Dauerentladung der Elemente mit gleicher Belastung. Wie der Fig. 6 zu entnehmen ist, laufen die Leistungskurven vollkommen affin zu den Leistungskurven in Fig. 5.

In weiterer Ausbildung des vorbeschriebenen Verfahrens wird weiter vorgeschlagen[8]), als Depolarisatoren solche aktive Kohlen auszuwählen, die so stark zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd wirken, daß 0,2 g der pulverisierten Kohle in einem wärmeisolierten Gefäß mit 10 ccm destilliertem Wasser aufgeschlämmt nach Zusatz von 25 ccm einer 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung, ausgehend von 20°, innerhalb von 3 Minuten eine Temperaturerhöhung der Mischung um mindestens 1° bzw. eine Entwicklung von mindestens 25 ccm Sauerstoff bewirken.

Es hat sich weiter ergeben, daß auch bei anderen kohlenstoffhaltigen, als Depolarisationsmassen geeigneten Stoffen das Depolarisationsvermögen um so größer ist, je höher ihre Zersetzungsfähigkeit gegenüber einer Wasserstoffsuperoxydlösung ist. Ein solches Verhalten ist z. B. bei Holzkohle, Torfkoks usw. zu beobachten. (Fortsetzung folgt)

[8]) DRP. 700907, Carbo-Norit-Union-Verwaltungs-G. m. b. H.

Berichtigung zur Arbeit:

Wolf v. Engelhardt: Zur Theorie der Thixotropie, Kolloid-Z. **102**, 217—232 (1943).

1. Die Formel [14] auf S. 227 muß heißen:

$$t = \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \cdot \frac{1}{q} (1 + \beta'_2)^2 \, (q_i + \beta) - 1.$$

Entsprechend sind die Zahlen der zweiten Spalte der Tabelle VI alle um 1 zu vermindern. Die Tabelle muß richtig lauten:

Tabelle VI.
Flüssigkeitsgehalt in Kugel- und Scheibenpackungen.

β	$t = V_F : V_S$ Scheibe	Kugel
0,000	0,11	0,350
0,010	1,23	0,393
0,050	5,95	0,454
0,075	9,83	0,505
0,100	12,37	0,563
0,200	27,02	0,797
0,500	86,87	1,575
1,000	249,6	3,558

2. In der Formel [9] auf S. 222 muß es r_S^2 heißen statt r_S^3.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Lichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

April 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Januar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Lehmann, Martin, Penzig/O.-Lausitz, Bismarckstraße 7

Durch R. E. Liesegang und R. Jäger:

Pfaff, Dr., Direktor des Instituts für Therapieforschung der Tuberkulose, Frankfurt a. M., Liebigstraße 19.

Münster, wissenschaftlicher Mitarbeiter am gleichen Institut, Frankfurt a. M., Röderbergweg 97.

Tagesnachrichten

Aachen. Dr. phil. habil. W. Holzmüller, Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie an die Technische Hochschule Aachen berufen.

Berlin. Dozent Dr.-Ing. habil. A. Dietzel, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, wurde zum apl. Prof. für Glas- und Emailletechnik an der Technischen Hochschule Berlin ernannt.

Prof. Dr. E. Gildemeister, bisher geschäftsführender Direktor und Vizepräsident des Robert-Koch-Instituts, Berlin, wurde zum Präsidenten dieses Instituts ernannt.

Dr.-Ing. habil. A. Hinz, Technische Hochschule Berlin, wurde zum Dozenten für Technische Chemie ernannt.

Prof. Dr. W. Heisenberg, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik in Berlin-Dahlem, wurde der Lehrstuhl für Theoretische Physik an der Universität Berlin übertragen.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, emer. Ordinarius für theoretische Physik, Ehrensenator und ehemaliger Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Inhaber der Liebig-Denkmünze des Vereins Deutscher Chemiker und der goldenen Harnack-Medaille, feierte am 23. April seinen 85. Geburtstag.

Dr. phil. habil. F. Rogowski, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wurde zum Dozenten für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule Berlin ernannt.

Dr. phil. habil. U. Westphal, Universität Berlin, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Darmstadt. a. o. Prof. Dr. phil. H. W. Kohlschütter, Leiter der Abteilung für anorganische und analytische Chemie des Eduard-Zintl-Instituts der Technischen Hochschule Darmstadt, wurde zum o. Prof. für anorganische und analytische Chemie ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Frankfurt a. M. Dr. phil. nat. habil. L. Horner, Frankfurt a. M., wurde zum Dozenten für Organische Chemie und Biochemie ernannt.

Graz. Stadtarzt Dr. med. habil. et phil. F. Lanyar wurde zum Dozenten für Physiologische Chemie ernannt.

Dr. K. W. Kohlrausch, Prof. der Physik an der Universität Graz, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Bologna ernannt.

Halle. Geh. Med.-Rat Prof. Dr. med. et phil. h. c. E. Abderhalden, Präsident der Kaiserlich-Leopoldin-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher, Halle a. S., wurde zum Mitglied der Accademia Medico Chirurgica in Perugia (Italien) ernannt.

Heidelberg. Prof. Dr. K. Freudenberg, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, wurde zum ordentlichen Mitglied der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften in Upsala ernannt.

Dr.-Ing. habil. R. Linke, Dozent für chemische Technologie an der Technischen Hochschule München, wurde an die Universität Heidelberg berufen.

Leipzig. apl. Prof. Dr. phil. Th. Boehm, Universität Berlin, wurde zum ao. Prof. unter Übertragung des Lehrstuhls für Pharmazeutische Chemie an der Universität Leipzig ernannt, den er bereits seit kurzem vertretungsweise inne hatte.

München. Dozent Dr. Hermann Auer wurde zum apl. Prof. für angewandte Physik an der Universität ernannt.

Prof. Dr. K. Clusius, Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität München, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Bologna ernannt.

Prag. Dozent Dr.-Ing. habil. G. Spengler, Technische Hochschule München, wurde an die Deutsche Technische Hochschule Prag zur Leitung der Abteilung Mineralöle und Teere berufen.

Straßburg. Dozent Dr. C. F. Freiherr von Weizsäcker, Straßburg, wurde zum ao. Prof. für theoretische Physik ernannt.

Stuttgart. Dr. phil. habil. O. Kubaschewski, Technische Hochschule Stuttgart, wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

Wien. Dr. phil. habil. O. Hromatka, Universität Wien, wurde zum Dozenten für Organische Chemie ernannt.

Dr. phil. habil. J. Lange, apl. Prof. am 1. Chemischen Institut der Universität Wien, wurde zum ao. Prof. unter Übertragung des Extraordinariats für Physikalische Chemie ernannt.

Prof. Dr. E. Späth, Wien, Vorstand des II. Chemischen Universitäts-Laboratoriums, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Bologna ernannt.

Organische Elektrochemie

Von

Prof. Dr. **Fr. Fichter**

Ehem. Vorstand der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel (Schweiz)

XII, 359 Seiten, (1942) RM 38.—, geb. RM 40.—

(Die Chemische Reaktion, Band 6)

Einen großen Teil seiner Lebensarbeit hat der Verfasser den elektrochemischen organischen Reaktionen gewidmet und kann daher als erster Kenner auf diesem Wissensgebiete mit besonderem Sachverständnis berichten. Ein Buch in deutscher Sprache über dieses Thema existiert schon lange nicht mehr und wird deshalb in dem großen Kreis der Interessenten lebhaften Anklang finden. Es handelt sich hier um eine grundlegende Darstellung der gesamten organischen Elektrochemie, die auch die auf diesem Gebiete noch vorhandenen Möglichkeiten und die ungenügend geklärten Fragen in den Kreis ihrer Betrachtungen zieht und für die weitere wissenschaftliche Bearbeitung richtungweisend sein wird. Die ausführlichen Schrifttumsangaben machen das Buch auch als Nachschlagewerk besonders wertvoll.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. **Wilhelm Steinkopf**

em. o. Professor an der Techn. Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 53)

Der Verfasser legt die Ergebnisse seiner 30jährigen „Studien in der Thiophenreihe", meisterhaft dargestellt, in gedrängter Kürze übersichtlich und klar zusammengefaßt, vor, in welche er alle übrigen inzwischen veröffentlichten und in zahlreichen Einzelberichten verstreuten neuen Tatsachen des ganzen Gebietes eingeflochten hat. Man ist angesichts dieses Überblickes erstaunt über die Fülle an neuem Material, welches wir in erster Linie den eigenen Arbeiten des Verfassers verdanken .... Sowohl die Studierenden als auch alle in der Technik stehenden an der Thiophenchemie interessierten Chemiker werden das Erscheinen dieses Buches, für welches sich jedes Wort der Empfehlung erübrigt, dankbar begrüßen. ***Die Chemie***

... mit der Gründlichkeit eines Beilstein zusammengestellt, so daß es in der vortrefflichen Übersicht für jeden, der sich auf diesem interessanten Sondergebiet der synthetisch-organischen Forschung orientieren oder einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten wird. ***Korrosion und Metallschutz***

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit

Celluloidfabrik Speyer

Kirrmeier & Scherer

Speyer a. Rh.

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Eile führt oft zur Misshandlung des Materials,

darum werden an die Güte der bei der Herstellung von Kraftwagen verwandten Materialien recht hohe Ansprüche gestellt. Die Lackfabriken verarbeiten für Autolacke vorzugsweise

Collodiumwollen und Nitrozellstoffe

Typen E 620, E 510 oder andere

zwecks Erzielung einer besonders hohen Widerstandsfähigkeit.
Diese Widerstandsfähigkeit hat sich immer wieder, auch bei anderen Gegenständen, erwiesen.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main) 20

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: graf. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Bitte
beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die
Kolloid-Zeitschrift

CONDUX-MÜHLEN

Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe, spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN
ING. KARL BEHRSEN & CO.
GROSSAUHEIM BEI HANAU.

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy

Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich

Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln

Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39 b

Optisch-mechanische Werkstätten

Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

113-13-103-1